

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

І. С. Зайцева

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня
«бакалавр» за спеціальностями 206 – Садово-паркове господарство,
205 – Лісове господарство, 192 – Будівництво та цивільна інженерія
(освітня програма «Гідротехніка (водні ресурси)»),
183 – Технології захисту навколишнього середовища)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2019



Зайцева І. С. Хімія: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня «бакалавр» за спеціальностями 206 – Садово-паркове господарство, 205 – Лісове господарство, 192 – Будівництво та цивільна інженерія (освітня програма «Гідротехніка (водні ресурси)»), 183 – Технології захисту навколишнього середовища) / І. С. Зайцева; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 95 с.

Автор канд. хім. наук, доц. І. С. Зайцева

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016.

ЗМІСТ

Вступ	4
Тема 1 Основні поняття хімії	5
Тема 2 Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва	7
2.1 Будова атома	7
2.2 Періодична система хімічних елементів	11
Тема 3 Хімічний зв'язок	14
Тема 4 Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага	17
4.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій	17
4.2 Хімічна рівновага	19
Тема 5 Вода. Водні розчини	20
5.1 Вода. Фізичні та хімічні властивості	20
5.2 Розчини як фізико-хімічні системи	21
5.3 Колігативні властивості розчинів неелектролітів	25
5.4 Електролітична дисоціація	29
5.5 Дисоціація води. Водневий показник	34
5.6 Гідроліз солей	35
5.7 Буферні розчини	38
5.8 Твердість води	39
Тема 6 Окисно-відновні реакції	40
6.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення	40
6.2 Найпоширеніші окисники і відновники	42
6.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	42
Тема 7 Гальванічні елементи	44
7.1 Ряд стандартних електродних потенціалів	44
7.2 Гальванічні елементи	45
Тема 8 Корозія металів і захист від корозії	49
8.1 Поняття про корозію металів	49
8.2 Електрохімічна і хімічна корозія металів	50
8.3 Класифікація методів захисту від корозії	54
Тема 9 Гідрокарбони	55
Тема 10 Основні класи органічних	67
Тема 11 Естери. Жири	70
Тема 12 Вуглеводи (Карбогідрати)	75
Тема 13 Білки	85
Тема 14 Ароматичні сполуки	89
Список джерел	95

Вступ

Лекційний курс з дисципліни «Хімія» розроблений для студентів, які навчаються за спеціальностями 206 – Садово-паркове господарство, 205 – Лісове господарство, 192 – Будівництво та цивільна інженерія (освітня програма «Гідротехніка (водні ресурси)»), 183 – Технології захисту навколишнього середовища). Мета курсу – надати майбутньому фахівцю необхідну фундаментальну базу з хімічної будови основних речовин, закономірності хімічних перетворень, можливі сфери застосування.

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень.

Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси – безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Лекційний курс складається з двох основних частин: теми 1–8 включають основні поняття та закони загальної та матеріали з неорганічної хімії, теми 9–14 – основним органічним сполукам: *Тема 1.* Основні поняття хімії; *Тема 2.* Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва; *Тема 3.* Хімічний зв'язок; *Тема 4.* Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага; *Тема 5.* Вода. Водні розчини; *Тема 6.* Окисно-відновні реакції; *Тема 7.* Гальванічні елементи; *Тема 8.* Корозія металів і захист від корозії; *Тема 9.* Гідрокарбони; *Тема 10.* Основні класи органічних сполук; *Тема 11.* Естери. Жири; *Тема 12.* Вуглеводи (Карбогідрати); *Тема 13.* Білки; *Тема 14.* Ароматичні сполуки.

Конспект лекцій має за мету допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт і складання екзамену. Автор має надію, що конспект допоможе студенту у надбанні базових знань, зокрема в галузі хімії, які стануть основою вивчення спецдисциплін; суттєво підвищити їх загальноосвітній рівень та допоможуть розширити професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

Тема 1 Основні поняття хімії

Іноді у побуті виникає потреба знаходити відповіді на запитання типу: «Скільки столового оцту необхідно витратити на гасіння однієї чайної ложки питної соди?». Адже надлишок оцту або соди може суттєво вплинути на смак та якість готового продукту. Коректне вирішення такої задачі передбачає одержання відповідей на певні питання:

- 1) Чи є названі компоненти чистими речовинами, чи сумішами? Який склад і які хімічні формули мають речовини?
- 2) У яких співвідношеннях взаємодіють ці речовини?...

Відповіді на подібні питання потребують знайомства з основними поняттями хімії, такими як атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини.

Будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула – це найменша частинка речовини, здатна до самостійного існування й зберігає основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин – з атомів різних елементів.

Атом – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різна кількість атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) головним чином, складаються з двох атомів, а молекули білків – з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів визначаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважчих елементів – Плюмбуму – $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому у розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

У 1960 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а у 1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) прийняли єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із $1/12$ маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса елемента ($A_r(\text{X})$) дорівнює відношенню маси атома елемента до $1/12$ маси атома Карбону – 12. Маса атома ^{12}C дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна дванадцята маси атома Карбону – 12, дорівнює: $\frac{19,93 \cdot 10^{-27}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, і прийнята за одну атомну одиницю маси (а.о.м.).

Відносна атомна маса елемента – це маса його атома, виражена в атомних одиницях маси: $A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\frac{1}{12}m(\text{C})}$,

де $m(\text{X})$ – маса атома елемента X, $m(\text{C})$ – маса атома Карбону.

Наприклад, відносна атомна маса Гідрогену $A_r(\text{H}) = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1 \text{ а.о.м.}$

Відносна молекулярна маса речовини (Mr) – це маса його молекули, виражена в атомних одиницях маси:

$$Mr(XY) = \frac{m(XY)}{\frac{1}{12}m(C)} = Ar(X) + Ar(Y);$$

$$Mr(X_aY_b) = \frac{m(X_aY_b)}{\frac{1}{12}m(C)} = aAr(X) + bAr(Y),$$

де $Mr(XY)$ – відносна молекулярна маса речовини XY ;

$Ar(X)$, $Ar(Y)$ – відносні атомні маси елементів X і Y .

Наприклад, $Mr(H_2O) = 2Ar(H) + Ar(O) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$.

Кількість молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велика, тому прийнято зазначати не абсолютну кількість атомів і молекул, а відносну. Кількість молекул або атомів у певній речовині прийнято порівнювати з кількістю атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносну кількість атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яку називають **кількістю речовини (n)**. Кількість речовини виражається в молях.

Моль речовини (n) – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг атома Карбону ^{12}C .

Кількість структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають **числом Авогадро (N_A)**. Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Тоді кількість речовини можна розрахувати наступним чином:

$$n = N / N_A$$

Крім відносної молекулярної маси Mr , у хімії та фізиці широко застосовують поняття «молярна маса M ».

Молярною масою (M) називають масу речовини, взятої у кількості один моль, її виражають в грамах на моль (г/моль):

$$M = m/n.$$

Треба зауважити, що кількісно молекулярна і молярна маса однакові, але відносна молекулярна маса – безрозмірна величина, а молярна маса має розмірність г/моль).

Отже, кількість речовини можна розрахувати:

$$n = m/M.$$

Тільки для газів за нормальних умов (н.у.) кількість речовини (в молях) можна розрахувати, використовуючи наслідок із закону Авогадро: за однакових умов один моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм, який називають молярним об'ємом.

Можна розрахувати об'єм, що займають $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (або 1 моль) будь-якого газу за нормальних умов. Нормальними умовами вважають температуру $0^\circ C$ і тиск 101325 Па.

Розрахований об'єм для будь-якого газу за н.у. дорівнює 22,4 л.
Отже,

$$n = \frac{V}{V_M},$$

де V_M – молярний об'єм газу л/моль;

V – об'єм певного газу, л за н.у.;

n – кількість речовини в об'ємі V , моль.

Тема 2 Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва

2.1 Будова атома

Атом – це електронейтральна частинка, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. До складу ядра входять протони і нейтрони. Ядро оточене електронною хмарою, яка займає більшу частину об'єму.

Протон – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює +1.

Нейтрон – це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює –1.

Заряд ядра дорівнює кількості протонів. Кількість протонів в атомі завжди дорівнює кількості електронів, а також порядковому номеру елемента в періодичній системі. Отже, порядковий номер елемента вказує на заряд ядра (тобто, на кількість протонів і на кількість електронів у атомі).

Маса атомів різних елементів складає $10^{-27} - 10^{-25}$ кг. Тому переходять до відносних атомних мас (A_r). 1 а.о.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Розмір атома $\approx 10^{-10}$ м, розмір ядер – $10^{-14} \div 10^{-16}$ м.

Маса атома A (інакше масове число) дорівнює сумі мас усіх частинок, які входять до складу атома. Враховуючи, що маса електронів порівняно з масою протонів і нейтронів незрівнянно мала, можна вважати, що маса атома визначається масою його протонів і нейтронів.

Таким чином:

$$A = Z + N,$$

де A – масове число

Z – кількість протонів (порядковий номер елемента);

N – кількість нейтронів.

Наприклад, Калій К:

порядковий номер – 19; кількість протонів – 19; заряд ядра – +19; кількість електронів – 19.

Склад ядра:

$^{39}_{19}\text{K}$

Заряд ядра: $Z = 19$

Масове число: $A = 39$

Число нейтронів: $N = 39 - 19 = 20$

Склад атома:

$^{39}_{19}\text{K}$

$Z = 19$

$A = 39$

$N = 39 - 19 = 20$

Число електронів: $\bar{e} = 19$

Відомо, що кількість протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Якщо атоми одного й того ж елемента мають однаковий заряд ядра (однакову кількість протонів), але різну масу (різне масове число), їх називають **ізотопами** одного й того ж елемента.

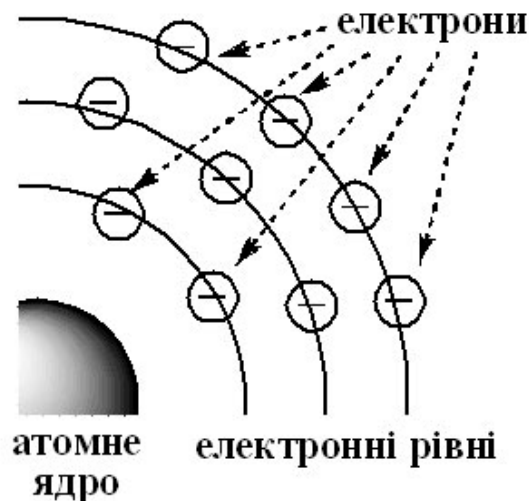
Атомна маса елемента в періодичній системі дорівнює середньому арифметичному значенню мас всіх його ізотопів з урахуванням їх поширеності в природі.

Так, природний Хлор – це суміш 77,35 % ізотопу $^{35}_{17}\text{Cl}$ й 22,65 % ізотопу $^{37}_{17}\text{Cl}$. Тому $Ar(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 77,35 + 37 \cdot 22,65}{100} = 35,453$.

Хімічні властивості всіх ізотопів одного елемента однакові. Отже, хімічні властивості елементів залежать від заряду ядра атома, а не від його атомної маси. Заряд ядра атома – головна характеристика елемента. **Хімічний елемент** – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

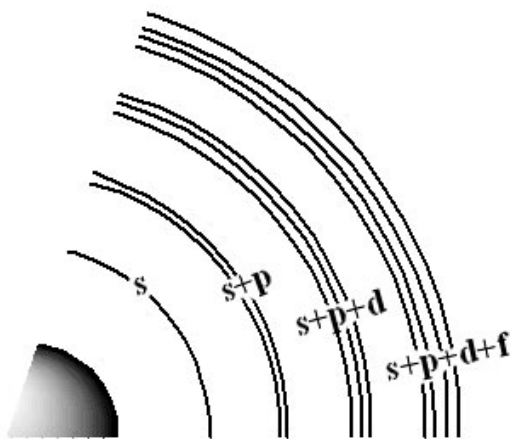
Будова електронної оболонки атома

Усі електрони атома утворюють електронну оболонку. Будову електронної оболонки описує квантова механіка – розділ фізики, що вивчає квантові об'єкти (молекули, атоми, елементарні частинки тощо). Особливістю квантових об'єктів є властивість квантування, тобто скачкоподібна зміна фізичної величини, наприклад енергії. Енергія елементарних частинок може приймати лише певні значення, на відміну від об'єктів класичної фізики, енергія яких може приймати будь-які значення. Схематично електронну оболонку атома можна показати наступним чином.



Електрон як квантовий об'єкт може займати лише певні енергетичні рівні, що відповідають певному значенню енергії електрона. Перехід з одного енергетичного рівня на інший супроводжується поглинанням або випромінюванням чітко визначеної кількості енергії. Енергетичні рівні позначаються цифрами 0, 1, 2, 3... n . На кожному енергетичному рівні максимально може міститися $2n^2$ електронів.

Наведена схема розподілу електронів за енергетичними рівнями не є на 100% задовільною, тому що може з'явитися уявлення, що всі електрони одного енергетичного рівня мають однакову енергію. Але квантова механіка показує, що в рамках одного енергетичного рівня n існує n енергетичних підрівнів, які позначаються літерами s -, p -, d -, f -.



Так, для енергетичного рівня $n = 1$ існує лише один підрівень – s ; $n = 2$ – s - і p -підрівні; $n = 3$ – s -, p - і d -підрівні і т.д.

Максимальна кількість електронів на енергетичному підрівні також відрізняється, тому що кожному підрівню відповідає певна кількість атомних орбіталей.

Електрон – це мікрочастинка, якій притаманні корпускулярні і хвильові властивості, тобто електрон одночасно є частинкою і хвилею. Тому квантова механіка стан електрона в атомі описує тривимірною математичною функцією (атомною орбіталлю), яка характеризує ймовірність знаходження електрона у певній точці простору. Наприклад, коли говорять «електрон знаходиться на s -орбіталі» – це означає, що поведінку електрона описує математична функція s -типу, що відповідає сферичному розподілу електронної густини. На рисунку 2.1 зображено s -, p -орбіталі, d - й f -орбіталі мають більш складну будову.

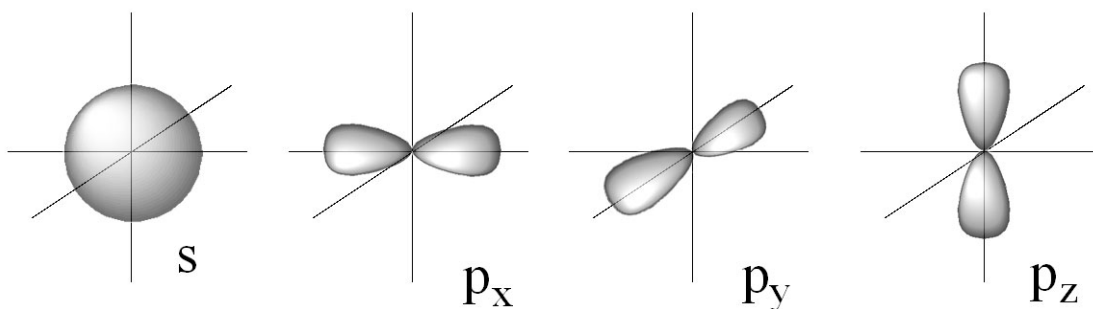
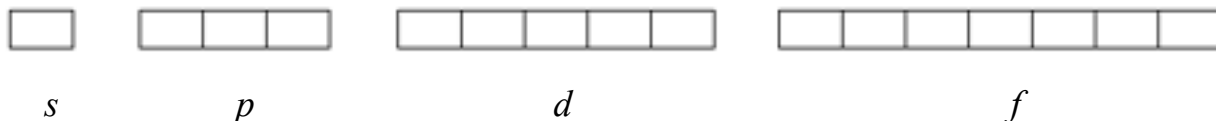


Рисунок 2.1 – Зображення s - і p -атомних орбіталей

Важливо, 1) s -енергетичний підрівень містить одну орбіталь s -типу;
 p - підрівень – три орбіталі p -типу;
 d -підрівень – п'ять орбіталей d -типу;
 f -підрівень – сім орбіталей f -типу.

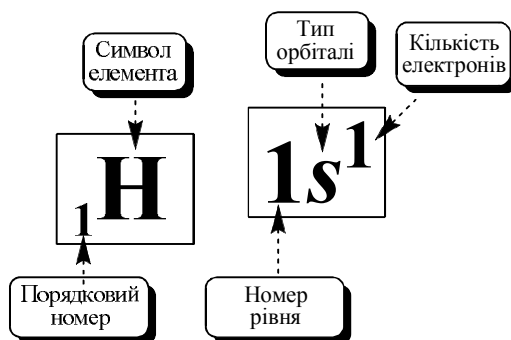
Атомні орбіталі зображують у вигляді енергетичних комірок.



2) Кожна атомна орбіталь здатна максимально містити лише два електрони.

3) Два електрони на одній і тій самій орбіталі мають різний спин (spin – обертання) – додаткова властивість елементарної частинки. Електрони мають два спінових стани.

Запишемо електронну будову атома Гідрогену, при цьому скористаємося наступною формою запису:



Або ${}_1\text{H} : 1s^1$



Атом Гелію:

порядковий номер – 2, заряд ядра – +2, кількість електронів – 2, електрони займають s -орбіталь.

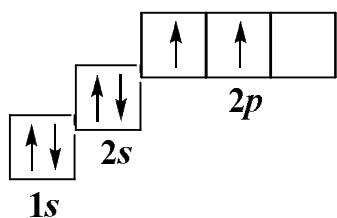
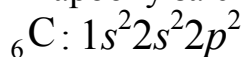
${}_2\text{He} : 1s^2$



Атом Карбону

порядковий номер – 6, заряд ядра – +6, кількість електронів – 6, номер періоду – 2, відповідно, електрони займають 2 енергетичних рівні. Перший містить одну s -орбіталь, на якій максимально може знаходитись 2 електрони. Дру-

гий енергетичний рівень містить орбіталі s - і p -типу. Розподіл електронів в атомі Карбону за енергетичними рівнями і підрівнями наступний:



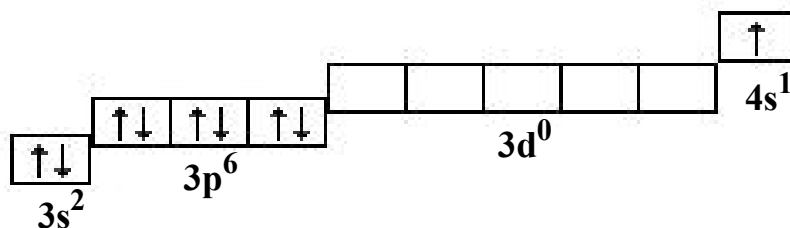
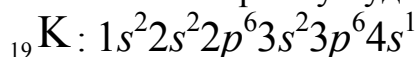
Заповнення орбіталей електронами відбувається відповідно принципу найменшої енергії: електрони насамперед займають орбіталі з найменшим рівнем енергії, тобто у такій послідовності:

1s; 2s; 2p; 3s; 3p; 4s; 3d; 4p; 5s; 4d; 5p; 6s; 4f; 5d; 6p; 7s; 5f; 6d; 7p...

Оскільки орбіталі одного енергетичного підрівня (наприклад, три p -орбіталі) мають рівну енергію, заповнення електронами відбувається спочатку по одному електрону:



Запишемо електронну будову атома Калію:



2.2 Періодична система хімічних елементів

Періодична система елементів розроблена російським хіміком Д. І. Менделєєвим на підставі відкритого ним у 1869 році періодичного закону залежності властивостей елементів від атомної маси і є його графічним вираженням. Таблиця Менделєєва є класифікацією хімічних елементів, що дозволяє виявити залежність їхніх властивостей від кількості протонів у атомному ядрі.

Періодична система складається з періодів і груп.

Період – це горизонтальний рядок. Усього в таблиці 7 періодів. Перший, другий і третій періоди (1, 2, 3) складаються з одного ряду й називаються малими. 4, 5 і 6 періоди складаються із двох рядів і називаються великими. 7 період складається з одного ряду (незакінчений).

Група – це вертикальний стовпець. Усього вісім груп. Номер групи позначено римськими цифрами (I, II, III ...). Кожна група складається із двох підгруп: головної (A) і побічної (B).

У головну підгрупу (A) входять елементи малих і великих періодів.

У побічну підгрупу (B) входять елементи тільки великих періодів.

Наприклад, у першому періоді розташовані тільки два елементи: Гідроген і Гелій. У першій групі (I):

головна підгрупа (I A): H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

побічна підгрупа (I B): Cu, Ag, Au.

Розташування хімічного елемента в періодичній системі визначається будовою атома і його властивостями.

Порядковий номер елемента – визначає заряд ядра атома й кількість електронів.

Номер періоду – кількість енергетичних рівнів.

Номер групи визначає максимальну кількість валентних (неспарених) електронів, тобто максимальну валентність. Винятки: атоми Нітрогену, Оксигену, Флуору.

Усього груп вісім. Кількість валентних електронів всіх атомів не більше восьми.

У залежності від того, який підрівень заповнюється електронами останнім, елементи поділяють на: *s-елементи*, *p-елементи*, *d-елементи*, і *f-елементи* (електронні сімейства).

Максимальна кількість електронів на *s*-орбіталі – два. Тому в кожному періоді є два *s-елементи*. Максимальна кількість електронів на *p*-орбіталі – шість. Тому в кожному періоді (крім першого й сьомого) є шість *p-елементів*. Максимальна кількість *d-елементів* – десять, *f-елементів* – чотирнадцять.

У хімічних реакціях приймають участь лише **валентні електрони**. Для *s*- і *p-елементів* валентними є електрони останнього (зовнішнього) енергетичного рівня. Для *d-елементів* валентними є також *d*-електрони передостаннього рівня енергії.

Структура періодичної системи елементів визначається електронною будовою атомів.

Періодичний закон Менделєєва формулюють наступним чином: *Властивості елементів, а також утворених ними простих і складних сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер їхніх атомів.*

Оскільки властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів, то це означає, що **властивості елементів повторюються при переході від одного періоду до іншого. Елементи ж однієї підгрупи мають подібні хімічні властивості** і часто утворюють аналогічні сполуки.

Наприклад, елементи VII групи головної підгрупи утворюють кислоти HF, HCl, HBr, HI.

Розглянемо зміну найбільш важливих властивостей хімічних елементів у підгрупах і періодах.

Металічні властивості – здатність віддавати валентні електрони.

Енергія іонізації – енергія, потрібна для відриву електрона від атома.

Електронегативність – здатність атомів притягувати до себе валентні електрони.

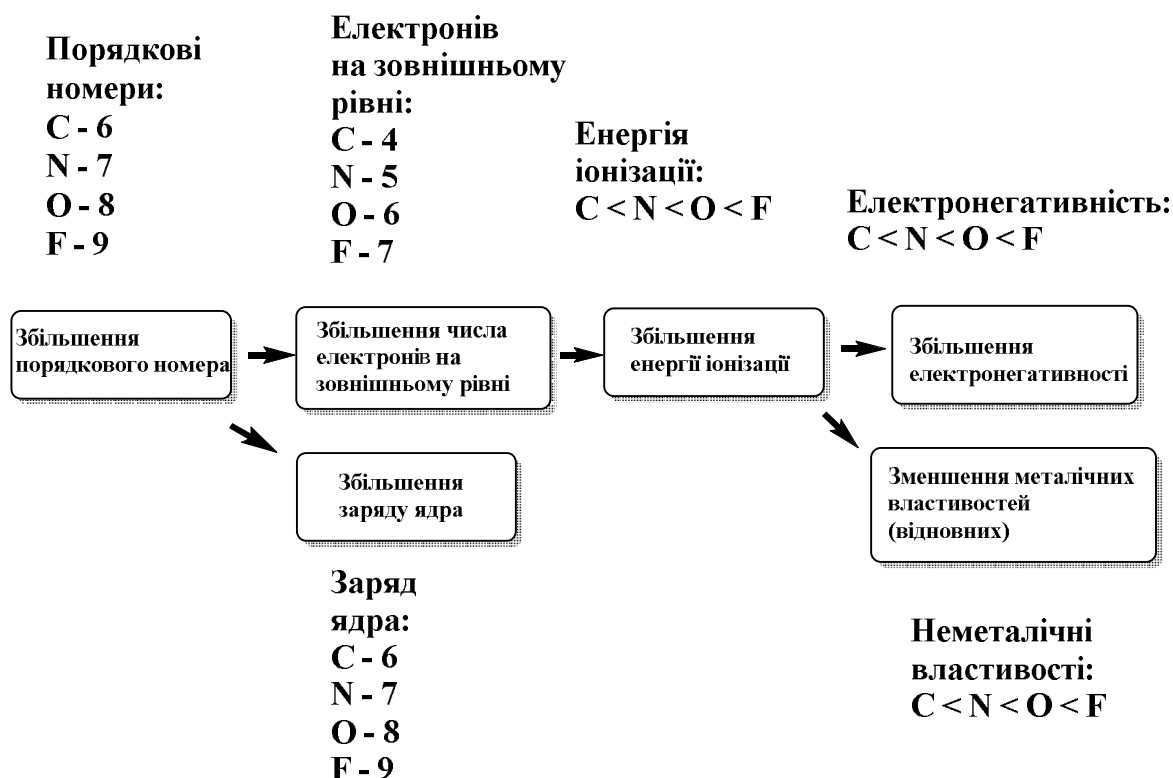


Рисунок 2.2 – Періодичність зміни властивостей елементів у періодах

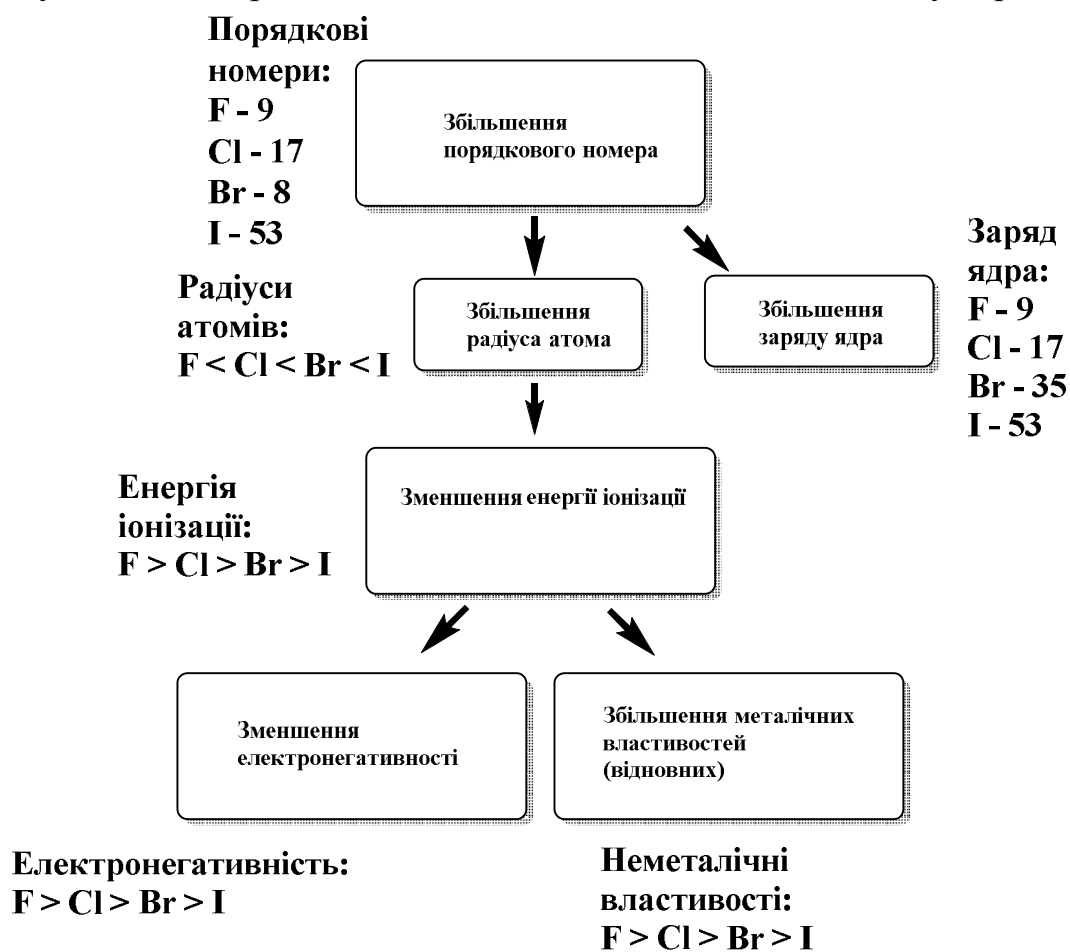


Рисунок 2.3 – Періодичність зміни властивостей елементів у головних підгрупах

Тема 3 Хімічний зв'язок

Порівняємо властивості двох сполук:

HCl – газоподібна речовина, $t_{\text{пл.}} -114,2^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} -85,1^{\circ}\text{C}$, добре розчинна у воді;

NaCl – тверда речовина, $t_{\text{пл.}} = 801^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 1413^{\circ}\text{C}$, добре розчинна у воді.

Чому така суттєва різниця між властивостями сполук, і чи є взагалі щось спільне між ними, з точки зору хімічного складу і розташування елементів у періодичній системі?

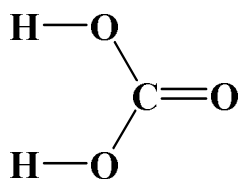
Для відповіді на це питання звернемо увагу на наступне:

- 1) обидві речовини складаються з двох елементів;
- 2) обидві містять елемент Cl;
- 3) обидві містять елементи першої групи – H, Na.

Виходячи з вищезазначеного, речовини HCl і NaCl повинні мати близькі властивості, і це ствердження входить у певне протиріччя з тим, що нам про ці сполуки відоме.

Тоді виникає питання: чи можемо ми прогнозувати фізичні, хімічні властивості сполуки, виходячи з їх хімічного складу? Відповідь: не завжди, адже, очевидно, що окрім хімічного складу є інший фактор, який за це відповідає. Який саме?

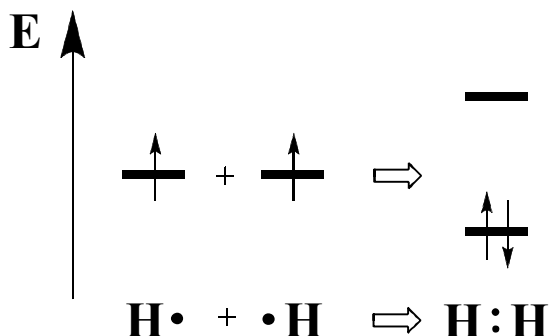
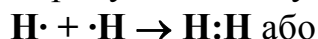
Поглянемо інший приклад – порівняємо дві сполуки – H_2CO_3 і Na_2CO_3 . Перша сполука – нестабільна, і прийнято вважати, що вона існує лише у вигляді H_2O і CO_2 . Друга – досить стабільна тверда речовина і має $t_{\text{пл.}} -851^{\circ}\text{C}$. Ці дві сполуки є більш складними, ніж у попередньому прикладі, і очевидно, що окрім кількісного складу для поставленої задачі – прогнозу властивостей – треба брати до уваги не тільки склад, а і молекулярну будову, яка, у випадку H_2CO_3 , виглядає таким чином:



тобто, атоми в молекулі поєднані між собою за допомогою хімічних зв'язків, як показано на структурній формулі. Для речовини Na_2CO_3 поки не будемо малювати молекулярну будову – ми повернемося до неї трохи пізніше, як, власне, і до відносної стабільності сполук H_2CO_3 і Na_2CO_3 . Відзначимо лише, що розуміння молекулярної будови є важливим для розуміння як фізичних, так і хімічних властивостей речовини і для розуміння хімії в цілому.

Тому розглянемо детальніше, що являє між собою хімічний зв'язок, і як він утворюється. Візьмемо для цього найпростіший приклад – молекулу H_2 .

Атом $\text{H}\cdot$ має найпростішу будову – його електронна оболонка містить лише один електрон; два атоми $\text{H}\cdot$, утворюючи молекулу H_2 , надають по одному електрону кожен на утворення хімічного зв'язку:



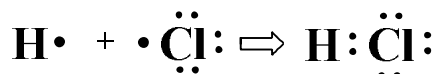
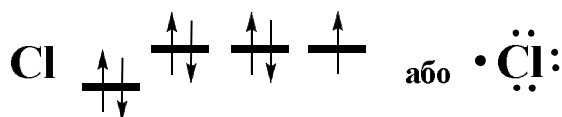
Звернемо увагу на те, що в результаті такого процесу з двох неспарених електронів на орбіталях рівної енергії (два атоми $\text{H}\cdot$ абсолютно ідентичні, тому їх орбіталі мають рівні енергії) утворюється електронна пара, яка належить обом атомам в рівній мірі, і це призводить до зниження енергії – це означає, що електронна пара займає орбіталь з енергією дещо нижчою, ніж у вихідних атомів $\text{H}\cdot$. Також при цьому утворюється вільна орбіталь – число орбіталей має збігатись.

Тобто, будову молекули можна представити такими двома способами:



Очевидно, що обидва записи є еквівалентними. Тобто, знайома нам рисочка у структурній формулі, яку ми називаємо хімічним зв'язком, завжди відповідає електронній парі. Такий тип хімічного зв'язку називають **ковалентним зв'язком** (електронна пара належить **обом атомам одночасно**).

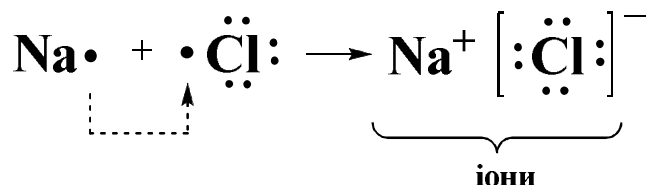
Тепер розглянемо молекулу HCl . Атом Cl містить на зовнішньому рівні 7 електронів, з них лише один неспарений – саме він здатний утворювати електронну пару з атомом H :



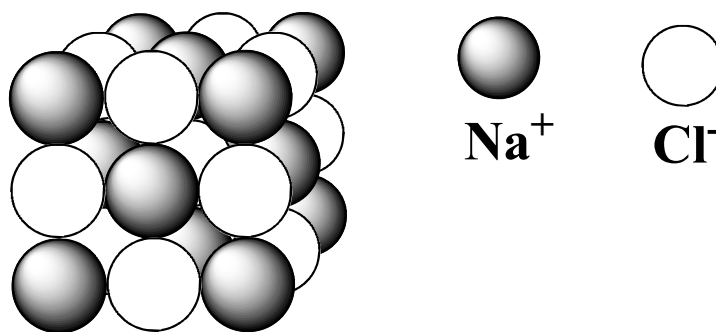
Електронна пара, яка утворилася, належить одночасно обом атомам H і Cl – але чи в рівній мірі? Адже згадаємо, що Cl – елемент **більш електронегативний**, порівняно з H , а це означає, що електронна пара має бути в більшій мірі зсунута саме до атома Cl .

Отже, ковалентний зв'язок буває двох типів: **неполярний** (як у H_2) і **полярний** (як у HCl – коли електронна пара зміщена у бік атома більш електронегативного елементу).

Розглянемо утворення хімічного зв'язку між атомами Na і Cl :



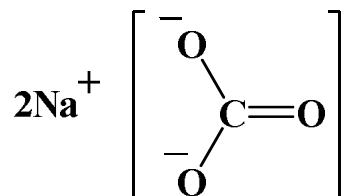
Атом натрію легко віддає свій єдиний електрон на зовнішньому рівні атому хлора; при цьому утворюються дві заряджені частинки – **йони**: позитивний (**катион**) Na^+ і негативний (**аніон**) Cl^- . Іони Na^+ і Cl^- утворюють кристалічну решітку кубічного типу, внаслідок чого кожен іон Na^+ знаходиться на рівному відстані від шести іонів-сусідів Cl^- , і навпаки.



Такий тип хімічного зв'язку має назву **йонний**, тобто хімічний зв'язок між йонами; його відмінність від ковалентного – електронна пара повністю належить лише одному з атомів.

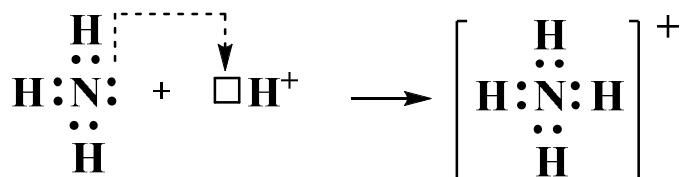
Завдяки утворенню міцної кристалічної решітки йонні сполуки, на відміну від ковалентних, мають зазвичай більш високі температури плавлення.

Якщо згадаємо відомі вже нам формули H_2CO_3 і Na_2CO_3 , то для першої молекулярну будову можна представити за допомогою ковалентних зв'язків, як було розглянуто нами раніше, а друга сполука є йонною, тому її будову слід представити інакше: $2\text{Na}^+[\text{CO}_3^{2-}]$



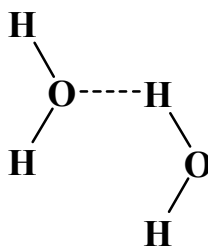
Будову карбонат-іону CO_3^{2-} представлено за допомогою ковалентних зв'язків. Завдяки йонній природі сполуки Na_2CO_3 має вищу стабільність (порівняно з H_2CO_3).

Іноді ковалентний зв'язок можуть утворювати атоми, лише один з яких надає електронну пару, а інший надає при цьому вільну орбіталь, наприклад:



Такий спосіб утворення ковалентного зв'язку іноді називають **донорно-акцепторним** (N – донор електронної пари, H – акцептор). Слід зазначити, що всі чотири ковалентних зв'язки у молекулі NH_4^+ є абсолютно рівноцінними, мають однакові енергії і однакову довжину, і неможливо експериментально виявити, який саме зв'язок утворений за донорно-акцепторним механізмом.

Питання. Метан (CH_4) має температуру кипіння -188°C , а вода (H_2O) $+100^\circ\text{C}$. Чому така суттєва різниця? Відповідь – у міжмолекулярній взаємодії, а саме, в утворенні **водневого зв'язку** – особливого типу зв'язку між молекулами, одна з яких є донором протону, інша – акцептором:



Утворення зв'язку такого типу можливе між молекулами, які містять фрагменти $\text{X-H} \dots \text{Y}$, де X, Y – атоми з високою електронегативністю (наприклад, O, N, F – всі), завдяки якій зв'язок X-H є полярним, і електростатична взаємодія між H і Y є суттєвою. Такий зв'язок за своєю енергією є набагато слабшим, ніж ковалентний зв'язок, але суттєвим, щоб вплинути на фізичні властивості речовини. Наприклад, амоніак (NH_3) має температуру кипіння -33°C , тобто, вище, ніж у метану, але нижче ніж у води, бо електронегативність елементів C, N, O в періоді збільшується у такій послідовності: $\text{C} \ll \text{N} < \text{O}$.

Тема 4 Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага

4.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається **хімічною кінетикою**.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Швидкість реакції характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції можна записати наступним чином:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ [моль/(л·с)]},$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Знаки «+» і «-» вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак «-» (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак «+».

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності **каталізатора** (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або **інгібітора** (речовина, яка сповільнює реакцію).

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати наступним чином:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

де $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації речовин A і B ;

a і b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

Для гетерогенних реакцій у вираз швидкості концентрація твердих речовин не входить.

Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2]$$

Константа швидкості (k) реакції відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно із **правилом Вант-Гоффа: при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази, або математично:**

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} і V_{t_1} – швидкості реакції відповідно за початкової t_1 і кінцевої t_2 температур;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, кількісне значення якого може бути цілим або дробовим.

4.2 Хімічна рівновага

Хімічна рівновага в оборотних реакціях. Оборотна реакція відбуваються як у прямому, так і в зворотному напрямку.



$$V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A]^a[B]^b; V_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}}[C]^c[D]^d.$$

Хімічна рівновага – це такий стан системи, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими ($V_{\text{пр.}} = V_{\text{зв.}}$). Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі.

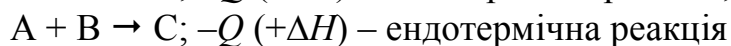
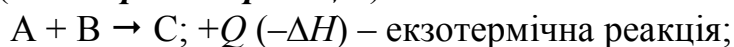
Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву принципу **Ле Шательє: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, які послаблюють зовнішній вплив.**

На стан хімічної рівноваги впливають наступні чинники: концентрація реагуючих речовин, температура, тиск (тільки для газових систем).

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно із принципом Ле Шательє, додавання до системи однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо ($V_{\text{пр.}} > V_{\text{зв.}}$). Додавання продуктів реакції зміщує рівновагу у бік утворення вихідних речовин, тобто вліво ($V_{\text{зв.}} > V_{\text{пр.}}$).

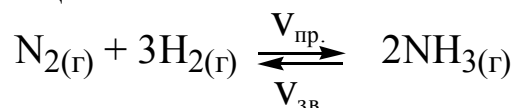
Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває у стані рівноваги, остання зміщується у бік того з двох протилежно спрямованих процесів, який супроводжується поглинанням теплоти (у бік **ендотермічної реакції**). Охолодження сприяє зміщенню рівноваги у бік реакції, яка супроводжується виділенням теплоти (**екзотермічна реакція**).



Вплив тиску на стан рівноваги. Тиск впливає на стан рівноваги тільки у газових системах, у разі якщо реакція перебігає із зміною об'ємів реагуючих речовин у газоподібному стані. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення

тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги у напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму (зменшенням кількості молекул газів), а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Наприклад, для реакції



у разі підвищення тиску рівновага зміщується у бік зменшення кількості молекул газів, тобто в бік прямої реакції.

Тема 5 Вода. Водні розчини

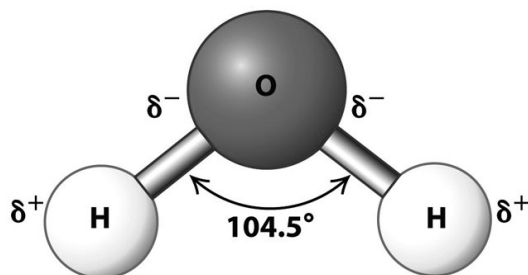
5.1 Вода. Фізичні та хімічні властивості

Вода становить від 50–97% ваги всіх рослин і тварин і близько 70 % ваги тіла людини. Усі хімічні реакції в організмі протікають тільки у водному середовищі. Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4⁰С максимальна і дорівнює 1,00 г/см³. Зі зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Температура замерзання води за тиску 101,3 кПа (1 атм) становить 0⁰С, температура кипіння 100⁰С. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г·К). Це має велике значення, бо таким чином вода є регулятором температури на земній кулі: вона повільно змінює температуру при переході від ночі до дня, або від зими до літа. У води високий поверхневий натяг: 0,073 Н/м (при 20⁰С).

Температура кипіння і температура плавлення у води вищі, ніж у сполук з Гідрогеном елементів другого періоду.

Речовина	Температура плавлення	Температура кипіння	Теплота пароутворення ккал/моль
CH ₄	-184	-161	2.20
NH ₃	-78	-33	5.55
HF	-92	+19	7.22
H ₂ O	0	+100	9.70

Аномальні фізичні властивості води пояснюються її будовою. В молекулі води зв'язки Н–О–Н розташовані під кутом 104,5⁰. Атом Оксигену має більшу електронегативність, тому зв'язок О–Н є полярним. Атоми Гідрогену несуть частковий позитивний заряд, а атом Оксигену — частковий негативний заряд. У різних частинах молекули зосереджені протилежні заряди. Таким чином, молекула води є полярною, тобто електричним диполем:

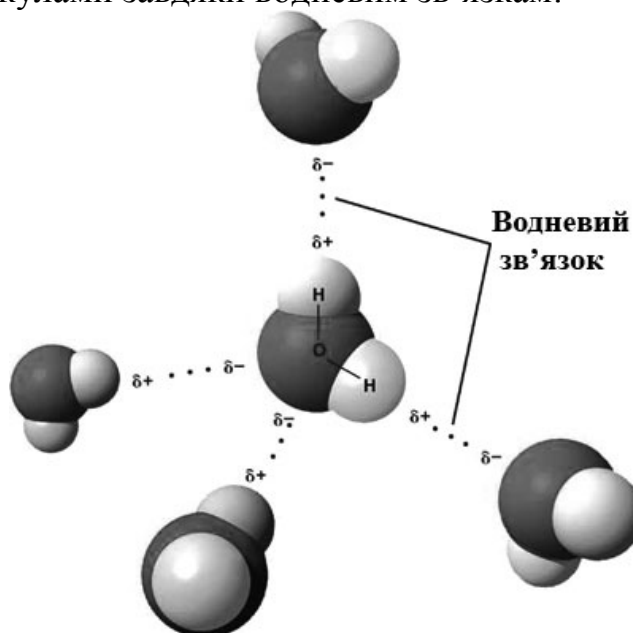


Надалі будемо зображувати диполь:



Кожна молекула води, як магніт, притягує до себе інші молекули або іони. Тому, на відміну від більшості інших рідин, вода є ідеальним розчинником для багатьох речовин. Саме завдяки електростатичній взаємодії між частинками речовин, що розчиняються, і диполями води в розчинах утворюються гідрати. Допмагаючи контактуючим з нею молекулам розкладатися на іони, сама вода проявляє велику стійкість. З 1 млрд. молекул води дисоційованими при звичайній температурі виявляються лише дві.

Молекули в об'ємі води зближуються протилежними зарядами, виникають міжмолекулярні водневі зв'язки. Кожна молекула води координована з чотирма іншими молекулами завдяки водневим зв'язкам:



Існування тривимірних водневих зв'язків між молекулами води, для руйнування яких потрібно додати додаткову енергію, пояснює аномальні властивості води: високе значення теплоємності, температури плавлення й кипіння, поверхневого натягу.

Вода – одна з найважливіших складових усіх організмів. Але вона міститься не у вигляді чистої води, а у складі дисперсних систем організму.

5.2 Розчини як фізико-хімічні системи

Система, в якій одна з речовин у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої, називається *дисперсною*. При цьому розрізняють дисперсну фазу та дисперсійне середовище. *Дисперсна фаза* – це подрібнена речовина. Речовина, в якій розподілена дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем. В більшості дисперсних систем організмів вода є дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності (подрібнення) речовини (розміром частинок дисперсної фази) розрізняють: *зависі*, в яких частинки мають розмір більше 10^{-7} м, *колоїдні розчини* з частинками розміром від 10^{-7} до 10^{-9} м, істинні розчини з частинками менше 10^{-9} м (1 нм).

В істинних розчинах або просто розчинах між дисперсною фазою й дисперсійним середовищем немає поверхні розділу і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні розділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи, в яких є поверхня розділу. Упродовж тривалого часу розчини не розділяються на складові. Дисперсною фазою є окремі молекули або йони, які проходять крізь паперові фільтри та напівпроникні мембрани.

Отже, **розчинами** називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох і більшої кількості компонентів.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, у якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів. Компонент, кількість якого переважає, прийнято вважати **розчинником**.

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називають розчиненням. Розчинення відбувається згідно із законами дифузії, цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини із розчинником. Це було встановлено Д. І. Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою у процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються *сольватами* (якщо розчинником є вода – *гідратами*).

При додаванні різних речовин до води змінюються властивості як самої речовини, так і води. Гідрофільні речовини взаємодіють з молекулами води завдяки йон-дипольного або диполь-дипольного механізму, викликаючи зміни в структурі води, її рухливості, а також в структурі та реакційній здатності гідрофільних речовин. Гідрофобні речовини практично не взаємодіють з водою, тому щоб зменшити контакт з водою, гідрофобні групи агрегуються, тобто взаємодіють одна з одною й об'єднуються в більші кластери.

Насичений розчин – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто, в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині і речовиною в осаді. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. **Розчинність речовини** за даної температури визначають як масу цієї речовини, яка розчинюється в 100г розчинника, з утворенням насиченого розчину за даної температури. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18°C дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо в 100 г води розчиняють більш 10 г речовини, то вважають, що речовина добре

розчинна, якщо менше 1 г – малорозчинна, а якщо менше 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

Одним з основних параметрів розчину є його склад.

Способи вираження складу розчинів

ІЮПАК рекомендує використовувати кілька способів вираження кількісного складу розчинів, які ґрунтуються на сталості маси розчину, розчиненої речовини, розчинника чи об'єму розчину.

Концентрація розчиненої речовини – це фізична величина, яка є кількісною мірою складу розчину. Концентрація – це відношення не однотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

1. Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину $m_{\text{р-ну}}$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання – відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$ в % називають також **відсотковою** (процентною) **концентрацією**, яка вказує масу речовини в грамах, що міститься у 100 г розчину.

Наприклад, масова частка речовини H_2SO_4 у розчині сульфатної кислоти дорівнює 20 %. Це означає, що у розчині сульфатної кислоти масою 100 г міститься речовина H_2SO_4 масою 20 г.

2. Молярна або мольна частка розчиненої речовини X у розчині — це відношення кількості речовини X (в молях), що міститься у цьому розчині, до загальної кількості речовин у розчині (в молях).

Форма запису:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} = \frac{m(X)/M(X)}{m(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

де $\chi(X)$ – молярна або мольна частка розчиненої речовини X ;

$n(X)$ – кількість молів розчиненої речовини X;

$n(Y)$ – кількість молів розчинника Y.

Одиниця вимірювання відносна.

Допускається виражати молярну або мольну частку в таких же одиницях, як і масову частку розчиненої речовини у розчині.

3. Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(X)$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину; виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}$$

В СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Наприклад, молярна концентрація речовини натрій хлориду (NaCl) у розчині записується наступним чином:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ну}}}, \text{ моль/дм}^3.$$

4. Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною частинкою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, іони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, 1/2 іону) або їх групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частинки речовини X еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що приймають участь у даній окисно-відновній реакції. Молярну масу еквівалента речовини X ($M(f_{\text{екв.}}(X)X)$) вимірюють добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X:

$$M(f_{\text{екв.}}(X)X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниця вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента — це відношення кількості моль еквівалентів ($n(f_{\text{екв.}}(X)X)$) розчиненої речовини у розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{розч.}}$).

Форма запису:

$$c(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{екв.}}(X)X)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(X)}{M(f_{\text{екв.}}(X)X) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

Одиниця вимірювання молярної концентрації еквівалента є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Наприклад, для сульфатної кислоти молярна концентрація еквівалента записується так:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{розч.}}}.$$

За рекомендаціями ІЮПАК, якщо 1 моль речовини еквівалента $f_{\text{екв.}}(X)X$ розчинено в 1дм³ розчину, то саме цей розчин можна назвати нормальним розчином.

Використання розчинів з нормальною концентрацією на практиці чи поняття «нормальний» розчин в розрахунках обов'язково вимагає знань рівнянь відповідних реакцій.

Між молярною концентрацією речовини X у розчині і нормальною концентрацією речовини X у розчині є зв'язок.

$$c(f_{\text{екв}}(X)X) = \frac{c(X)}{f_{\text{екв}}(X)}$$

Наприклад: 1М розчин H_2SO_4 відповідає 2н. розчину H_2SO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$); 0,06М розчин H_2SO_4 відповідає 0,12н. розчину H_2SO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$); 0,1н. розчин KMnO_4 ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$) відповідає 0,02М розчину KMnO_4 .

5. Моляльність розчиненої речовини в розчині – $b(X/Y)$ – кількість моль речовини X, що міститься в 1 кг розчинника Y; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника $m(Y)$ (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг),}$$

де $m(Y)$ – маса розчинника, кг;

$$\text{або } b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг),}$$

де $m(Y)$ – маса розчинника, г;

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записують так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг).}$$

5.3 Колігативні властивості розчинів неелектролітів

Колігативні властивості розчинів – це властивості, які залежать від кількості частинок розчиненої речовини у розчині та не залежать від хімічної природи розчиненої речовини.

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого – зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини. Вплив цих чинників зростає із збільшенням концентрації розчину. Урахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розбавлені розчини, під час утворення яких не відбувається зміни теплової енергії та об'єму. У таких розчинах частинки розчиненої речовини перебувають на великій відстані одна від одної і їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розглянемо наступні властивості розбавлених розчинів:

- зниження тиску насиченої пари над розчином;
- зниження температури кристалізації;
- підвищення температури кипіння;
- осмотичний тиск у розчині.

Зниження тиску насиченої пари над розчином

Внаслідок випарювання над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації, за певних умов між цими процесами встановлюється рівновага: $(\text{H}_2\text{O})_{\text{рідина}} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}}$ (рис. 5.1, склянка з розчинником). Рівноважний стан системи рідина – пара за певної температури характеризується **тиском насиченої пари розчинника**.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина – пара порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, розпочинається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу (зменшення концентрації розчинника за рахунок введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації розчинника, що й призводить до зниження тиску насиченої пари над розчином. Отже, тиск пари розчинника над розчином p менший, ніж над чистим розчинником p_0 .

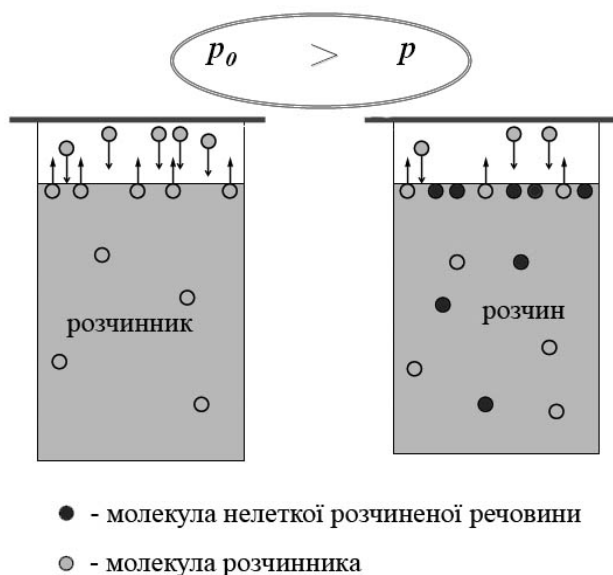


Рисунок 5.1 – Зниження тиску насиченої пари над розчином

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше до розчину внесено нелеткої речовини. Залежність зниження тиску пари розчинника над розчинами нелетких речовин від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф. Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають **законом Рауля**:

Тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.

$$p = p_0 \cdot \chi(Y),$$

де $\chi(Y)$ – мольна частка розчинника у розчині;

p_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником;

p – тиск насиченої пари над розчином нелеткої речовини.

Отже другий варіант формулювання закону Рауля:

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \chi(X),$$

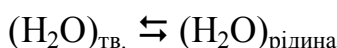
де $\chi(X)$ – мольна частка розчиненої речовини у розчині;

$\Delta p = p_0 - p$ – зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Зниження температури кристалізації розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

Температура замерзання (як і температура кипіння) розчину залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. Наприклад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає за температури 0 °С. Розглянемо рівновагу рідина – тверда фаза (вода – лід за 0 °С):



Якщо розчинити у воді невелику кількість певної речовини, то концентрація молекул води в рідкій фазі зменшиться і, згідно з принципом Ле Шательє, почнеться процес її підвищення – плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру. Отже, температура кристалізації розчину менша за температуру кристалізації розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля, зниження температури кристалізації розчину ($\Delta t_{\text{кр.}}$) пропорційне молярності розчиненої речовини в розчині:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = K \cdot b(X) = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 – температура кристалізації чистого розчинника, °С;

t – температура кристалізації розчину, °С;

K – криоскопічна константа (для води 1,86 °С/моль);

$b(X)$ – молярність розчиненої речовини, моль/кг (розчинника);

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Температура кипіння рідини це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) кипить за температури +100 °С. Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для досягнення початкового тиску треба підвищити температуру. Отже, температура кипіння розчину вища за температуру кипіння розчинника.

Згідно з наслідком із закону Рауля підвищення температури кипіння розчину пропорційне молярності розчиненої речовини у розчині:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = E \cdot b(X) = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де t_0 – температура кипіння чистого розчинника, $^{\circ}\text{C}$;

t – температура кипіння розчину, $^{\circ}\text{C}$;

E – ебуліоскопічна константа (для води $0,52^{\circ}\text{C}/\text{моль}$);

$b(X)$ – молярність розчиненої речовини, $\text{моль}/\text{кг}$ (розчинника);

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г ;

$m(Y)$ – маса розчинника, г ;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, $\text{г}/\text{моль}$.

Осмотичний тиск у розчині

Осмоз – це одностороння дифузія молекул розчинника у розчин крізь напівпроникну мембрану, або дифузія розчинника із розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією.

На рисунку 5.2 показано приклад осмосу. Молекули вода з великої посудини дифундують крізь напівпроникну мембрану (наприклад, целофан) у посудину з розчином певної концентрації.

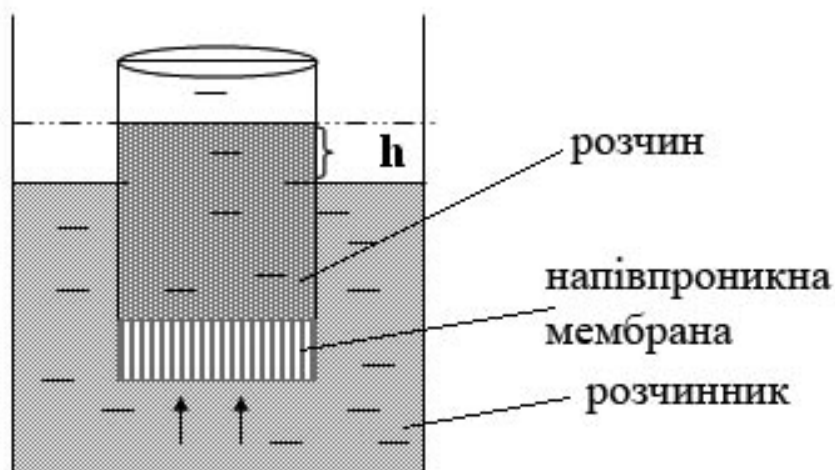


Рисунок 5.2 – Явище осмоса

Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається **осмотичним тиском**.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голландський вчений Я. Г. Вант-Гофф. Він встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться у розчині, і збільшується пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини $c(X)$ і абсолютній температурі T . Коефіцієнт пропорційності R – це універсальна газова стала, отже,

$$P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT,$$

де $P_{\text{осм.}}$ – осмотичний тиск розчину, кПа ;

$c(X)$ – молярна концентрація розчиненої речовини, $\text{моль}/\text{л}$;

R – універсальна газова стала, що дорівнює $8,314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$;

T – абсолютна температура, К;

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г ;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/ моль;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л.

Це рівняння виражає **закон осмотичного тиску Вант-Гоффа: осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації та температурі.**

Осмос відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається капілярами у стеблах рослин на значну висоту. Це підтверджується наступним дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітки напружаться і рослина набуде попереднього вигляду. Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище оберненого осмосу, тобто виведення води з рослин у ґрунт. В техніці використовують обернений осмос для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

За рахунок осмосу вода в організмі людини розподіляється між кров'ю, тканинами, клітинами. Осмос відіграє роль в засвоєнні їжі, утворення лімфи, сечі, дії ліків.

З метою досягнення необхідної активності води (для тривалого зберігання продуктів) використовують сушку за допомогою осмосу. Харчовий продукт занурюють в розчини кухонної солі або цукру, активність води яких менше за активність води в харчовому продукті. Тоді вода з продукту буде переходити в розчин, і таким чином ми висушимо продукт до необхідної активності води.

5.4 Електролітична дисоціація

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші не проводять. Цей факт пояснила теорія електролітичної дисоціації.

Електролітами називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму в розчинах є позитивно заряджені (катіони) і негативно заряджені (аніони) частинки – іони. Вони утворюються внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту. **До електролітів належать розчини солей, кислот, гідроксидів.**

Неелектролітами називають речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація – процес розпаду молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М.М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточну теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887-1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на – позитивно і негативно заряджені частинки, які називають **іонами**.

Багато доповнень і змін до початкового варіанта теорії С. Арреніуса вніс Д. І. Менделєєв; створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В. О. Кістяківському та відомому російському вченому І.О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

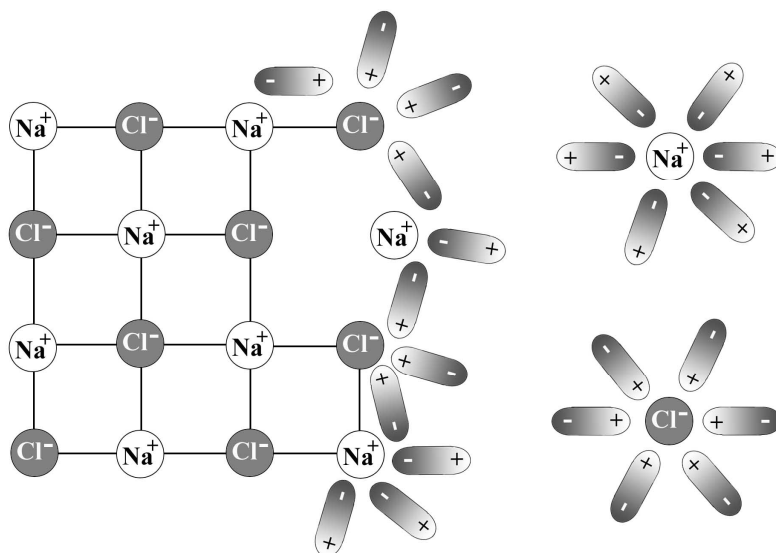


Рисунок 5.3 – Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію NaCl у водному розчині

Коли кристал солі, наприклад хлориду натрію, потрапляє у воду, то іони, які містяться на його поверхні, притягують до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знаку (рис. 5.3). Молекули води оточують кожен іон електроліту. Зв'язок між іонами при цьому настільки послаблюється, що вони відділяються від кристалу й переходять у розчин. Отже, під впливом молекул полярного розчинника кристалічна гратка руйнується й утворюються окремі іони. Ці іони утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку, коли розчинник вода – гідрати).

Вода, що взаємодіє з йонами, є найміцніше зв'язаною в харчових продуктах. Завдяки тому, що йони змінюють структуру води, впливають на діелектричну і та ін., вони сильно впливають також і на інші розчинені у воді речовини. Наприклад, конформація білків і стабільність колоїдних розчинів сильно залежать від виду та кількості присутніх йонів.

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліту, який містить полярні молекули (рис. 5.4). Молекули води, які притягуються до різних боків полярної молекули, спричиняють розходження полюсів цієї молекули – поляризацію.

Поляризація у сукупності з коливальним тепловим рухом спричиняє розпад полярної молекули на іони. Як і в попередньому випадку, ці іони гідратуються.

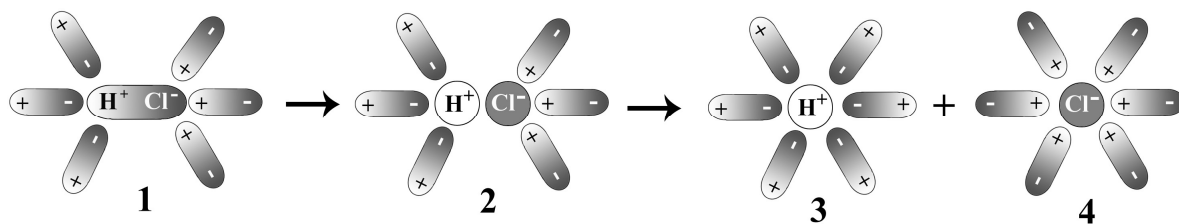


Рисунок 5.4 – Схема електролітичної дисоціації хлороводню HCl у водному розчині:

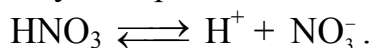
- 1 – полярна молекула HCl, оточена молекулами води;
- 2 – розпад полярної молекули HCl на іони;
- 3 – гідратований катіон (катіон, оточений молекулами води);
- 4 – гідратований аніон (аніон, оточений молекулами води).

Сила електролітів. Константи та ступінь дисоціації

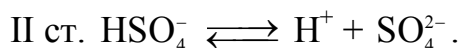
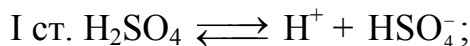
Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісно повноту перебігу процесу дисоціації характеризують **константою дисоціації** (K_d) і **ступенем дисоціації** α , який дорівнює відношенню кількості молекул електроліту, що розпалися на іони у розчині, до загальної кількості молекул. Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і природи розчинника, від температури та концентрації розчину. $0 \leq \alpha \leq 1$ або $0\% \leq \alpha \leq 100\%$. За величиною ступеня дисоціації у розчинах з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л електроліти поділяють на сильні ($\alpha > 30\%$) і слабкі ($\alpha < 3\%$).

Електроліти	Сильні $\alpha > 30\%$	Слабкі та середньої сили $\alpha < 30\%$
Вода	—	H ₂ O
Солі	усі розчинні	нерозчинні солі
Основи:		
розчинні (луги)	гідроксиди лужних і лужноземельних металів	водний розчин аміаку
нерозчинні	—	всі
амфотерні	—	всі
Кислоти:		
безоксигенові	HI, HBr, HCl	HF, H ₂ S
оксигенвмісні	HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃	H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ , CH ₃ COOH та інші органічні кислоти

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислоти** – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як катіон** утворюють тільки іони Гідрогену. Наприклад:



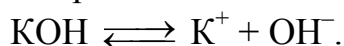
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



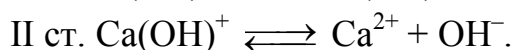
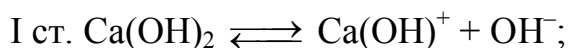
За першим ступенем дисоціація відбувається більш повно.

Основи – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як аніон** утворюють тільки гідроксид-іони OH^- .

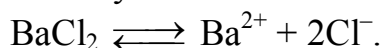
Наприклад:



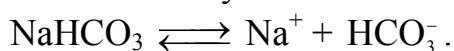
Багатоосновні основи дисоціюють ступінчасто:



Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

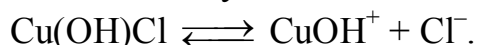


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація іону HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

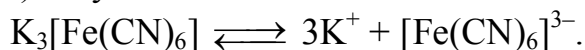
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



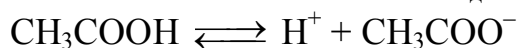
Подвійні солі при дисоціації утворюють прості іони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іону:



Процес дисоціації є зворотним. Тому для нього, як і для будь-якого зворотного процесу, можна записати константу рівноваги, яка в цьому випадку називається константою дисоціації K_d . Наприклад:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Величина K_d залежить тільки від природи речовин і температури.

Для **слабких електролітів** зв'язок між молярною концентрацією (c), ступенем дисоціації (α) і константою дисоціації (K_d) має вигляд:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де c – молярна концентрація електроліту, моль/л;

α – ступінь дисоціації.

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації (із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується). Підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації.

Для **розчинів сильних електролітів** рівняння Оствальда застосовувати **не можна**. Для характеристики властивостей цих розчинів користуються поняттям **активності** a (замість концентрації).

$$a = f c,$$

де a – активність іона;

c – фактична концентрація;

f – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$ і $a = c$.

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I},$$

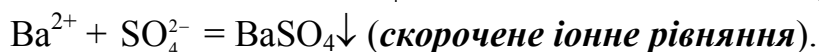
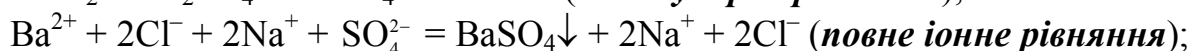
де z – заряд іона;

I – іонна сила розчину, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів іонів на їхню концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2.$$

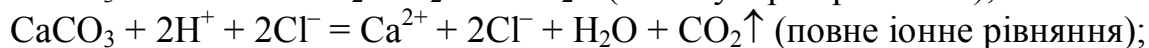
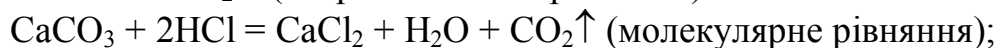
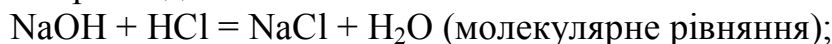
Хімічні реакції, що відбуваються між розчинами електролітів, можна зображувати у вигляді молекулярних та іонних рівнянь.

Наприклад:



При складанні іонного рівняння в молекулярному стані залишають осад, слабкий електроліт і летку сполуку.

Наприклад:



Колігативні властивості розчинів електролітів

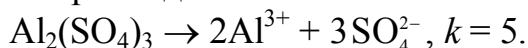
У розчинах електролітів ці властивості будуть виражені більш яскраво. У формулах для розрахунків з'явиться **ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i)**:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де α – ступінь дисоціації;

k – кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



1. Зниження тиску насиченої пари над розчином :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)}.$$

2. Зниження температури замерзання:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}.$$

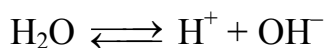
3. Підвищення температури кипіння:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}.$$

4. Осмотичний тиск: $P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} R T$.

5.5 Дисоціація води. Водневий показник

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює згідно з рівнянням:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C).}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ залишається сталою величиною.

Тому $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 10^{-14}$.

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ – іонний добуток води.

У чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л – нейтральне середовище.

Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-4}$ моль/л) – кисле середовище.

Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-10}$ моль/л) – лужне середовище.

Зручніше оперувати не концентраціями іонів (дуже малі дробові числа), а логарифмами цих величин.

pH – водневий показник – від’ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроген-іонів:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогічно використовують від’ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроксид-іонів:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Якщо $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Тому в нейтральному водному розчині $\text{pH} = 7$, в кислому – $\text{pH} < 7$, в лужному – $\text{pH} > 7$.



Рисунок 5.5 – Водна шкала pH

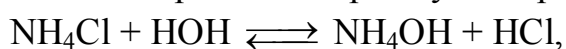
5.6 Гідроліз солей

Слово «гідроліз» буквально означає «розкладання водою». Гідролізом називається усяка взаємодія речовини з водою обмінного характеру, під час якої складові частини речовини з’єднуються зі складовими частинами води. Гідролізуються можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, естери, жири, тощо.

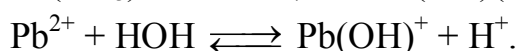
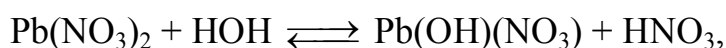
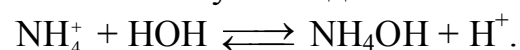
Гідроліз солі є результатом взаємодії іонів солі з молекулами води, що утворюють їх гідратні оболонки.

Реакція обміну між іонами розчиненої солі та іонами води, внаслідок якої утворюється слабкий електроліт, називається *гідролізом солі*.

Більшість реакцій гідролізу – зворотні:



або в іонному вигляді:



Якщо основа чи кислота, що утворюють сіль, є не тільки слабкими електролітами, але й малорозчинними або нестійкими і розкладаються з утворенням летких продуктів, то в цьому випадку гідроліз солі перебігає незворотно:



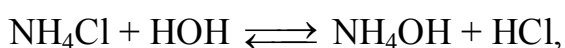
Здатність солей гідролізуватися залежить від властивостей іонів, що утворюють сіль, і від зовнішніх факторів (температури, концентрації розчину).

Відсутність гідролізу в розчинах солей

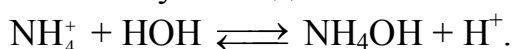
Солі, утворені сильними кислотами і сильними основами (NaCl , KNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4 , NaClO_4 тощо) не піддаються гідролізу. При розчиненні у воді вони розпадаються на катіони сильних основ і аніони сильних кислот, які не здатні при взаємодії з водою утворити молекули слабких електролітів. Водні розчини таких солей мають нейтральну реакцію середовища ($\text{pH} = 7$).

Гідроліз за катіоном

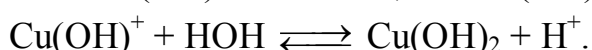
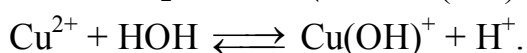
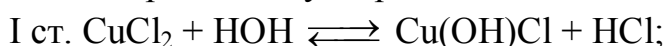
Солі, утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізуються за катіоном:



або в іонному вигляді:



Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні катіони, перебігає ступінчасто через стадії утворення основних солей:



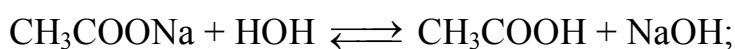
У таких випадках гідроліз майже повністю припиняється на перших стадіях (накопичення іонів H^+ зміщує рівновагу в бік вихідних речовин).

Більш повному гідролізу сприяє розбавлення розчину і підвищення температури. (У такому випадку можна враховувати гідроліз і за другим ступенем).

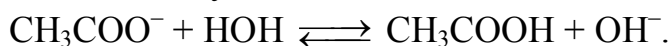
Водні розчини солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами мають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$).

Гідроліз за аніоном

Солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, гідролізуються за аніоном:

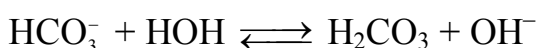
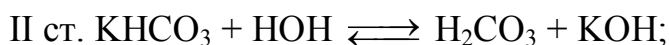
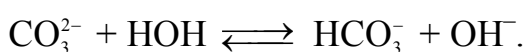
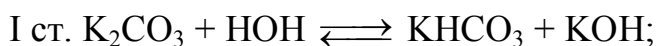


або в іонному вигляді:



Отже, іони CH_3COO^- як іони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють слабкий електроліт (ацетатну кислоту).

Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні аніони, перебігає ступінчасто:

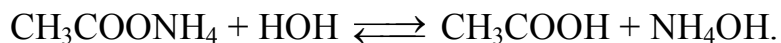


За другим ступенем гідроліз відбувається значно меншою мірою.

Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають лужну реакцію середовища ($pH > 7$).

Гідроліз за катіоном і аніоном

Солі, утворені слабкими основами і слабкими кислотами, гідролізуються і за катіоном, і за аніоном. Гідроліз може відбуватися значною мірою:



Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти і основи, які утворилися (від їх констант дисоціації). Розчин ацетату амонію має нейтральну реакцію середовища, оскільки $K_d(CH_3COOH) \approx K_d(NH_4OH)$.

Якщо $K_d(\text{основи}) > K_d(\text{кислоти})$, то $pH > 7$, у випадку $K_d(\text{основи}) < K_d(\text{кислоти})$ – $pH < 7$.

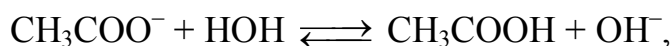
Зміна pH при розчиненні солей у воді

	Сіль утворена		Водний розчин солі	
	кислотою	основою	середовище	pH
	сильною	сильною	нейтральне	7
1	сильною	слабкою	кисле	< 7
2	слабкою	сильною	лужне	> 7
3	слабкою (але сильніше від основи)	слабкою	кисле	< 7
4	слабкою	слабкою (але сильніше від кислоти)	лужне	> 7
5	однаково слабкими		практично нейтральне	~ 7

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу показує частку гідролізованих молекул і визначається відношенням кількості молів солі, що піддалися гідролізу, до загальної кількості молів солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. Із розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу солі зростає. Повніше характеризує гідроліз константа гідролізу (K_r), яка є константою рівноваги відносно реакції гідролізу.

Наприклад, для CH_3COONa , гідроліз якого відбувається за рівнянням



згідно із законом дії мас, можна записати константу гідролізу K_r у такому вигляді:

$$K_r = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}; \quad K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_d(CH_3COOH)}.$$

За принципом Ле Шательє, в разі додавання кислоти рівновага реакції гідролізу зміститься у напрямку вихідних речовин, а в разі додавання води (розбавлення розчину) – у напрямку продуктів реакції.

$$\text{Для } \text{NH}_4\text{Cl } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

$$\text{Для } \text{CH}_3\text{COONH}_4 K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

5.7 Буферні розчини

Буферний розчин — водний розчин, що містить сполуки, які протистоять значній зміні pH при додаванні невеликої кількості кислоти або основи, або при розведенні.

Буферні розчини використовують для підтримання сталого pH середовища. Вони також входять до складу великої кількості промислових товарів, таких як деякі медичні препарати, засоби для догляду за шкірою і волоссям тощо. Буферні розчини необхідні для забезпечення гомеостазу живих організмів, наприклад, pH крові людини підтримується на сталому рівні, оптимальному для транспорту кисню (близько 7,4), завдяки кільком буферним системам.

Зазвичай буферні розчини містять слабку кислоту та сіль, яка містить аніон цієї кислоти (наприклад, $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$), або слабку основу та сіль, яка містить катіон цієї основи (наприклад, $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$).

Буферні розчини одержують при частковій нейтралізації слабкої кислоти сильною основою, або слабкої основи сильною кислотою.

Водневий показник pH буферного розчину, який містить слабку кислоту HA та сіль, яка містить аніон цієї кислоти A^- , можна розрахувати за рівнянням Гендерсона-Хасельбальха:

$$[\text{H}^+] = K_d(\text{HA}) \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx K_d(\text{HA}) \cdot \frac{c(\text{кислоти})}{c(\text{солі})},$$

де $K_d(\text{HA})$ – константа дисоціації слабкої кислоти HA;

$[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ – рівноважні концентрації слабкої кислоти та аніона цієї кислоти;
 $c(\text{кислоти})$, $c(\text{солі})$ – вихідні концентрації кислоти і солі.

$$\text{pH} = \text{p}K_d(\text{HA}) + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \text{p}K_d(\text{HA}) + \lg \frac{c(\text{солі})}{c(\text{кислоти})},$$

де $\text{p}K_d(\text{HA}) = -\lg K_d(\text{HA})$.

pH буферного розчину, який містить слабку основу BOH та сіль, яка містить катіон цієї основи B^+ , можна розрахувати:

$$[\text{OH}^-] = K_d(\text{BOH}) \cdot \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} \approx K_d(\text{BOH}) \cdot \frac{c(\text{основи})}{c(\text{солі})},$$

де $K_d(\text{BOH})$ – константа дисоціації слабкої основи BOH;

$[\text{BOH}]$, $[\text{B}^+]$ – рівноважні концентрації слабкої основи та катіона цієї основи;
 $c(\text{основи})$, $c(\text{солі})$ – вихідні концентрації основи і солі.

$$\text{pOH} \approx \text{p}K_d(\text{BOH}) + \lg \frac{c(\text{солі})}{c(\text{основи})}, \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH},$$

де $\text{p}K_d(\text{BOH}) = -\lg K_d(\text{BOH})$.

5.8 Твердість води

Поняття твердості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на твердість води. Оскільки їх «внесок» у твердість мізерний, Стандарт подає таке поняття: твердістю води називають сукупність властивостей, що зумовлені концентрацією в ній лужно – земельних елементів, переважно іонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}).

Розрізняють карбонатну, некарбонатну, кальцієву, магнієву та загальну твердість.

Карбонатна твердість (T_K) зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, заліза $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Її ще називають тимчасовою, тому що карбонатної твердості води можна позбутися способом кип'ятіння.

Некарбонатна твердість (T_{HK}) зумовлена наявністю кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4). Її ще називають постійною твердістю.

Кальцієва твердість (T_{Ca}) зумовлена наявністю солей кальцію.

Магнієва твердість (T_{Mg}) зумовлена наявністю солей магнію.

Загальна твердість ($T_{заг}$) - це сума кальцієвої і магнієвої твердості:

$$T_{заг} = T_{Ca} + T_{Mg}, \quad \text{або} \quad T_{заг} = T_K + T_{HK}$$

Кількісно твердість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію. Одиниця виміру твердості води – мілімоль на літр (ммоль/л):

$$T = \left[\frac{n(f_{екв}(\text{Ca}^{2+})\text{Ca}^{2+})}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n(f_{екв}(\text{Mg}^{2+})\text{Mg}^{2+})}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$
$$\text{або } T = \left[\frac{m(X)}{M(f_{екв}(X)X) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

де $n(f_{екв}(\text{Ca}^{2+})\text{Ca}^{2+})$, $n(f_{екв}(\text{Mg}^{2+})\text{Mg}^{2+})$ – кількість речовини еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), моль;

$m(X)$ – маса іонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M(f_{екв}(X)X)$ – молярна маса еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, л.

Згідно з ГОСТ 2874-82 для питної води загальна твердість повинна бути не більше 7 ммоль/л. Згідно з ДСанПіН 383–96 загальна твердість води відноситься до показників фізіологічної повноцінності води і має бути в межах 1,5–7 мг–екв/л (ммоль/л).

Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний і іонообмінний.

Термічне пом'якшення засноване на нагріванні води, її дистиляції або виморожуванні.

Реагентне пом'якшення води об'єднує методи, суть яких полягає у зв'язуванні іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} реагентами у нерозчинні речовини, що легко видаляються із води.

Іонний обмін заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють іони Na^+ і H^+ , що входять до їх складу, на іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які містяться у воді.

Тема 6 Окисно-відновні реакції

6.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення

Окисно-відновні реакції мають велике значення у природі – як у живій, так і у неживій. Наприклад, процес горіння – це окисно-відновна реакція, в якій кисень повітря виступає в якості окисника. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це є окисно-відновні реакції.

За зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві великі групи. До першої належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються окисно-відновними.

Таким чином, **Окисно-відновні реакції** – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

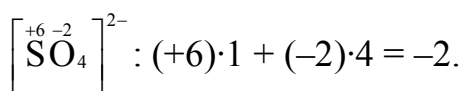
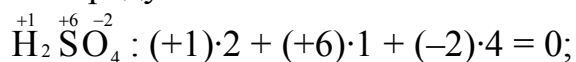
Ступінь окиснення – це умовний заряд, якого набув би атом у молекулі, за умови, що всі електронні пари його хімічних зв'язків змістилися б до більш електронегативного атома.

Наприклад, електронегативність Літію 1, а Флуору – 4, тому в молекулі фториду літію Флуор вважають негативно зарядженим, а Літій – позитивно $\overset{+1}{\text{Li}} \overset{-1}{\text{F}}$.

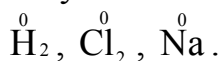
Під **ступенем окиснення** можна також розуміти умовний заряд атома елемента в сполуці, виходячи з припущення, що сполука складається з іонів.

Ступені окиснення обчислюють за певними правилами:

1. **Сума ступенів окиснення всіх атомів сполуки дорівнює 0**, а складного іона – заряду іона:



2. Ступень окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю:



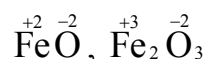
3. Ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають **сталій ступень окиснення**:

Li , Na , K , Rb , Cs , Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступень окиснення **+1**;

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra та Zn мають ступень окиснення +2; у Al +3.

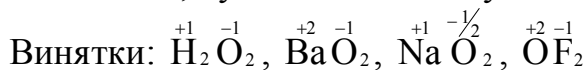
Інші метали мають змінний ступень окиснення:



4. Гідроген дуже часто має ступень окиснення +1. Винятки – гідриди металів, де Гідроген має ступень окиснення -1: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$

5. Ступень окиснення Флуора – завжди -1.

6. Оксиген, дуже часто має ступень окиснення -2.



7. У молекулах солей ступені окиснення елементів кислотного залишка такі ж самі, як і в молекулах відповідних кислот.

Наприклад: FeSO_4 – сульфат феруму (II), сіль сульфатної кислоти ($\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$), тоді $\overset{x}{\text{Fe}}\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4: x + 6 - 2 \cdot 4 = 0; x = 2$

8. Ступень окиснення атома, який утворює простий іон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього іона:

Ca^{2+} – (заряд іона позначають праворуч від символу, а ступень окиснення над символом) Кальцій проявляє ступень окиснення +2.

Поняття ступені окиснення має у певній мірі формальний характер; він не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Але це поняття є зручним при кваліфікації речовин, а особливо – при складанні рівнянь реакцій.

Найвищий ступень окиснення елемента часто співпадає з номером групи, у якій розташовано елемент у періодичній системі елементів.

Найнижчий ступень окиснення елемента для неметалів можна розрахувати наступним чином: номер групи відняти вісім.

Наприклад, у Нітрогену може бути різний ступень окиснення в сполуках: $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3, \overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}, \overset{+2}{\text{N}}\text{O}, \overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3, \overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2, \overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. Найвищий ступень окиснення – +5, а найнижчий – (-3).

Процес віддавання електронів називають **процесом окиснення**. Частинки, які віддають електрони, є **відновниками**, у процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Процес приєднання електронів називають **процесом відновлення**. Частинки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони.

Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

6.2 Найпоширеніші окисники і відновники

До **окисників** належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення. Насамперед, окисниками є речовини, в яких є елементи в найвищому ступені окиснення.

Найбільш **важливими окисниками** є такі прості речовини: кисень (O_2), галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2). В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} . Найбільш поширеними окисниками серед складних речовин є: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2O_2 , $HClO_4$.

До **відновників** належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення. Насамперед це речовини, які містять атоми елементу в найнижчому ступені окиснення.

З простих речовин в якості **відновників** можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень (H_2), вугілля (C). Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , N^{3-} , а також позитивні іони металів, що знаходяться у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . Найбільш важливішими відновниками серед складних речовин є: NH_3 , H_2S , CO , H_2SO_3 , $NaNO_2$, Na_2SO_3 .

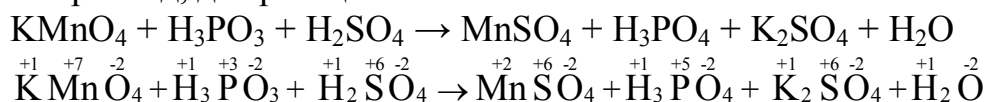
6.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Одним з методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є **метод електронного балансу**. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. **Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.**

Правила складання рівнянь електронного балансу.

1. Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:

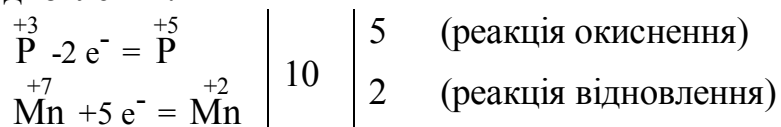


2. Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення.

Ступінь окиснення змінюється у атомів **Mn** і **P**.

3. Записують рівняння електронного балансу, в яких розраховується кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5. Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах.



6. Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції.

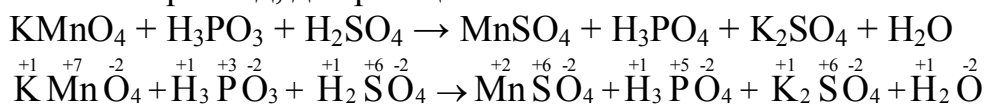


Метод напівреакцій ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції протікають не між окремими елементами, а між іонами.

Правила складання окисно-відновних реакцій методом напівреакцій

1. Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:



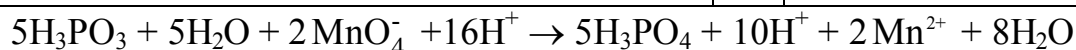
2. Записують реакцію у вигляді іонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (іонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



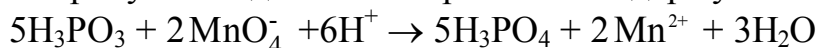
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу MnO_4^- та Mn^{2+} .

3. Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. **Слід пам'ятати**, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У **кислому середовищі** надлишок кисню в іоні забирається іонами H^+ , недолік - компенсується H_2O ; у **лужному і нейтральному середовищі** надлишок кисню в іоні забирається H_2O , недолік - компенсується OH^- іонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



5. Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:

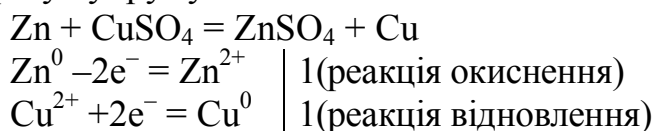


Тема 7 Гальванічні елементи

7.1 Ряд стандартних електродних потенціалів

Переважає більшість елементів періодичної системи – метали. Як зазначалося в попередньому розділі, ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний. Тобто, усі метали відносно легко віддають валентні електрони і виявляють відновні властивості. Але відновні властивості виявляються у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніший, тим енергійніше він вступає у взаємодію з іншими речовинами. Кількісною мірою металічної активності у водних розчинах можна вважати **стандартний електродний потенціал** (φ^0).

Розглянемо окисно-відновну реакцію між шматочком цинку і розчином сульфату купруму:

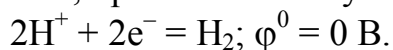


Атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам Cu^{2+} і перетворюються на іони цинку Zn^{2+} , а іони купруму відновлюються і виділяються у вигляді металевої міді. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок міді в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, ніж мідь, тобто його атоми легше віддають електрони, ніж атоми міді.

Витіснення одних металів із розчинів їхніх солей іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який згрупував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “**ряд витіснення**”. У наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг, або **ряду стандартних електродних потенціалів**.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Виміряти потенціал окремого електроду неможливо. Щоб побудувати чисельну шкалу електродних потенціалів, необхідно потенціал певного окисно-відновного процесу прийняти за нуль. В якості еталона, з метою створення такої шкали, прийнятий наступний процес:



Значення стандартних електродних потенціалів (φ^0) – це значення потенціалів металів визначені відносно **нормального водневого електрода** за **стандартних умов** ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $c(\text{Me}^{z+}) = 1 \text{ моль/л}$)

Значення стандартних електродних потенціалів наведені у ряді напруг металів.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb
$\varphi^0, \text{В}$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13

	H	Cu	Ag	Hg	Au
$\varphi^0, \text{В}$	0	0.34	0.80	0.85	1.50

Більш активні метали мають нижчі значення ϕ^0 . Із зростанням ϕ^0 відновна властивість металу зменшується.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах, за кімнатної температури і концентрації іонів металу 1 моль/л. Окрім того, потрібно зауважити, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність.

Значення потенціалу за умов, що відрізняються від стандартних, обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

де $\phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$ – електродний потенціал металу;

$\phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/(К·моль);

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

z – кількість електронів, які беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$);

$c(\text{Me}^{z+})$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298\text{K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$) множник перед логарифмом $\frac{2,3RT}{F} = 0,059\text{В}$.

Тому маємо:

$$\phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \phi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+})$$

7.2 Гальванічні елементи

У сучасній літературі хімічні джерела струму зазвичай називають **гальванічними елементами**. Розрізняють первинні елементи (батареї) та вторинні елементи (акумулятори).

Принцип дії будь-якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну, причому у випадку **первинного гальванічного елемента**, або елемента разового використання, хімічні процеси є незворотними, тобто після витрати реагентів таке ХДС більше не зможе працювати. **Вторинні елементи**, або елементи багаторазового використання, використовують зворотні реакції. У режимі роботи (розрядження) акумулятор є джерелом струму, у режимі зарядження він споживає енергію зовнішнього джерела.

Для створення ХДС необхідно мати два **електроди**, з'єднаних провідником, один з яких має бути здатним віддавати електрони, а інший – приймати. Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених з різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами), один з яких (з меншим стандартним електродним потенціалом) буде окиснюватися

($\text{Me} - \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}^{z+}$), інший – відновлюватися ($\text{Me}^{z+} + \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}$). Обидві пластини мають бути занурені у розчин електроліту, який виконуватиме функцію переносу заряду від одного металу до іншого. Тобто в цій конструкції електрони від відновника до окисника передаються не у процесі безпосереднього контакту, а за допомогою металічного провідника.

Електрод (активна маса) або напівелемент – це система, яка містить електропровідні матеріали в контактi з електролітом.

Електрод, на якому іде окиснення, називають **анодом (А)**. Електрод, на якому іде відновлення, називають **катодом (К)**. При роботі хімічних джерел струму анод вважають негативно зарядженим електродом, а катод – позитивно зарядженим електродом.

Для роздільного перебігу процесів окиснення та відновлення дві пластини (тобто електроди) потрібно розділити просторово. З цією метою використовують так звану **діафрагму** (або **сепаратор**).

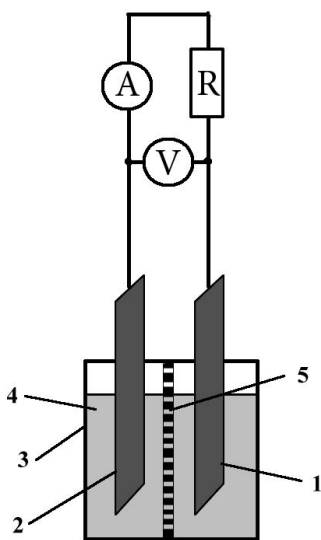


Рисунок 7.1 – ХДС: позитивний електрод (катод) (1), негативний електрод (анод) (2), корпус (3), електроліт (4) та діафрагма або сепаратор (5).

До речі, найпростіший гальванічний елемент можна створити навіть з підручних матеріалів, наприклад, якщо зібрати стовпчик з монет, чергуючи монети з жовтого та білого металу, проклавши між ними папір, змочений у розчині солі. При цьому ЕРС такого елемента буде пропорційна кількості монет.

Хімічні джерела струму винайдені на основі досліджень Л. Гальвані та А. Вольта наприкінці 18 ст. Фізіолог Луїджі Гальвані під час дослідів випадково помітив, якщо провідником з'єднати два метали, наприклад мідь і залізо, і накласти на м'язи мертвої тварини, то м'язи починають скорочуватися. Однак, Гальвані пояснив це явище властивостями живої тканини, а не властивостями металів. Дослідження продовжив фізик Александро Вольта, зібравши електричне коло з двох металів, між якими був прошарок сукна, змоченого розчином присоленої води, Вольта запропонував перший гальванічний елемент.

Перші варіанти конструкції мали позитивні електроди з міді або срібла, а негативні – з цинку або олова. Створивши вперше в світі ХДС, сам А.Вольта ніколи не пов'язував його дію з хімічними процесами між електродами та електролітом, а природу виникнення електрорушійної сили пояснював контактом між металами. Ця теорія була піддана критиці прихильниками хімічної та термодинамічної теорії ЕРС гальванічних елементів у першій половині 19 ст. В історичному розвитку ХДС одним з головних досягнень був елемент Даніеля, удосконалений російським ученим Б.С.Якобі (1836 р.).

Цей гальванічний елемент мав цинковий негативний електрод (анод), занурений у розчин ZnSO_4 , а позитивний мідний (катод) – занурений у CuSO_4 . Між розчинами була пориста перегородка (межа). Елемент Даніеля-Якобі мав порівняно просту конструкцію, але за його допомогою можна було отримувати відчутну ємність. І тому він знайшов практичне використання в телеграфному зв'язку, електротехніці та у військовій справі. Елемент Даніеля-Якобі був яскравим доказом виникнення ЕРС за рахунок хімічних реакцій на межі метал-розчин.

Особливу групу хімічних джерел струму (ХДС) утворюють **паливні елементи (електрохімічні генератори)**, що використовують звичайні компоненти палив. На аноді паливних елементів окиснюються пальні (H_2 , CO , CH_4 , спирт, бензин, керосин), а на катоді відновлюються окисники (O_2 повітря, H_2O_2 , Cl_2 і т. д.). Порівняно з іншими джерелами електроенергії на борту літальних апаратів, паливні елементи мають дуже високий коефіцієнт корисної дії і високу потужність на одиницю маси та об'єму.

Щоб більш детально зрозуміти хімічні процеси, на яких ґрунтується дія гальванічного елемента, розглянемо конкретний приклад – мідно-цинковий гальванічний елемент (рис. 7.2).

Він складається з двох пластин, виготовлених із цинку та міді, які занурено у розчини сульфату цинку та сульфату купруму, відповідно, з'єднаних провідником. Склянки з розчинами з'єднані «сольовим мостом» (вигнута скляна трубка, заповнена зазвичай розчином KCl або NH_4NO_3). Така система дає можливість просторового розділення окисно-відновної реакції: процес окиснення перебігає на одному металі (цинку), а процес відновлення – на іншому металі (міді). Таким чином, електрони передаються від відновника до окисника зовнішнім електричним колом.

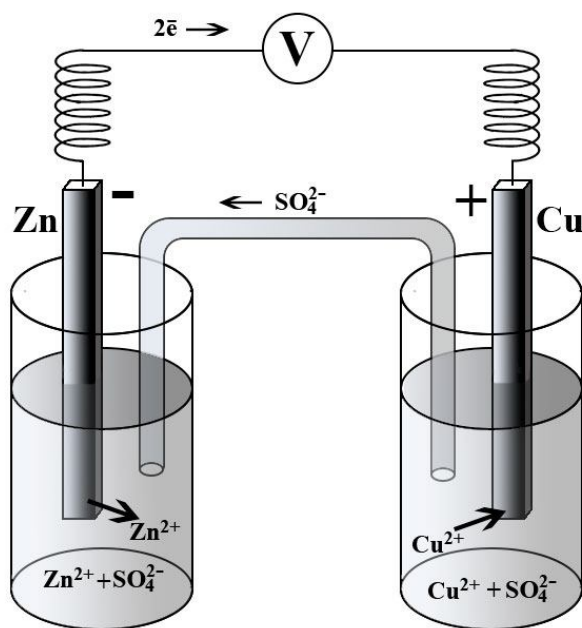
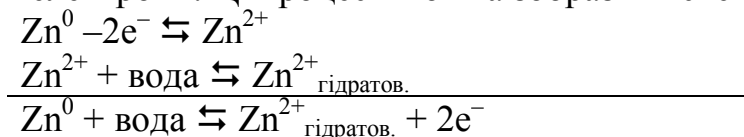


Рисунок 7.2 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

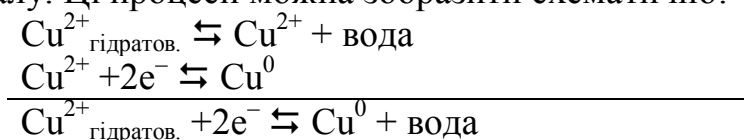
Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

На границі цинка з розчином сульфату цинка відбувається процес перетворення атомів цинку на іони, які гідратуються і переходять у розчин. При цьому вивільняються електрони. Ці процеси можна зобразити схематично:



Під час роботи мідно-цинкового гальванічного елемента, тобто при замиканні кола, вивільнені електрони рухаються зовнішнім колом у напрямку мідного електрода.

На границі міді з розчином сульфату міді відбувається процес переходу іонів купруму з розчину на поверхню металу. При цьому відбувається процес відновлення іонів міді. Електрони, які перейшли від цинкового електрода, з'єднуються з катіонами міді з розчину й утворюють атоми міді, які виділяються у вигляді металу. Ці процеси можна зобразити схематично:

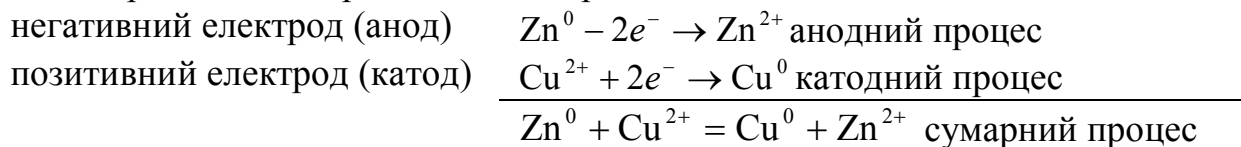


У той же час позитивні іони цинку переходять «сольовим мостом» до мідної пластинки, щоб компенсувати зменшення позитивних частинок біля мідної пластинки. Так само негативно заряджені сульфат-іони переходять до цинкової пластинки, щоб компенсувати надлишок позитивного заряду біля цинкової пластинки.

У гальванічному елементі анодом є той електрод, потенціал якого менший. На ньому відбувається процес окиснення, при цьому метал-відновник ро-

зчинюється. **Катод** – метал з більшим значенням електродного потенціалу. Метал катоду відновлюється.

Процеси, які відбуваються у мідно-цинковому гальванічному елементі можна спрощено відобразити такими рівняннями:



Важлива характеристика гальванічного елемента – **електрорушійна сила (ЕРС) E (В) елемента** – дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де φ_K – потенціал катоду (правий півелемент);

φ_A – потенціал (лівий півелемент). Або

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}.$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$).

Схему гальванічного елемента можна записати так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення, і він залишається сталим під час вимірювань.

Тема 8 Корозія металів і захист від корозії

8.1 Поняття про корозію металів

Втрати від корозії щорічно складають у світі сотні мільярдів доларів. Тому розв'язання цієї проблеми є актуальним завданням. До того ж, основні збитки від корозії зумовлені не стільки втратою самого металу, а виходом з ладу металлоконструкцій, ціна яких значно перевищує ціну металу, який використали на їх виготовлення.

Корозія – процес самовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (від лат. *corrodere* – роз'їдати).

Характерні ознаки корозії:

– процес самовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів з них;

– відбувається на межі розділу фаз: метал – рідина; метал – газ.

Середовище, що зумовлює корозію, називають **корозійним або агресивним**. Внаслідок взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хіміч-

ні сполуки, які називають **продуктами корозії**, зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – **корозійним ефектом**.

Чинники, що впливають на швидкість, вид та розподіл корозії, називають чинниками корозії (**факторами корозії**). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають **внутрішніми**, а зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро- або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – **зовнішніми** чинниками.

Класифікація корозійних процесів

Для класифікації численних корозійних явищ використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:

- механізм реакцій взаємодії металу з середовищем;
- характер ушкоджень поверхні металу;
- умови експлуатації та вид корозійного середовища.

За характером ушкоджень поверхні металу або порушень його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на **рівномірні і нерівномірні**.

Нерівномірна корозія (точкова (пітінг) або міжкристалічна) більш небезпечна, ніж рівномірна, тому що призводить до різкого зменшення опору металу, або утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

За умовами експлуатації розрізняють: корозійно-механічне руйнування; корозію при терті; корозію під дією блукаючих струмів.

За видом корозійного середовища: атмосферну корозію, підземну корозію, морську корозію, корозію в розплавах електролітів, корозію під дією блукаючих струмів.

8.2 Електрохімічна і хімічна корозія металів

За механізмом протікання розрізняють хімічну та електрохімічну корозії.

Хімічна корозія – це самовільне руйнування металу в неелектропровідних середовищах переважно в атмосфері сухого газу. У процесі хімічної корозії процес окиснення металу та відновлення окисника відбувається в одну стадію (хімічний процес).

До хімічної корозії відносять:

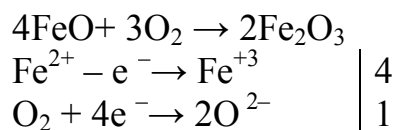
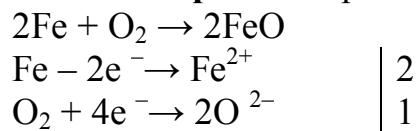
- корозію в неелектролітах (бензин, бензол, бром);
- газову корозію – корозію при контакті металу з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія матеріалів двигуна внутрішнього згоряння, лопаток газових турбін та інше).

Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів в атмосфері кисню.



Так, на повітрі поверхня активного металу вкривається окисною плівкою, яка за звичайної температури захищає метал від подальшої корозії.

Приклади протікання хімічної корозії – корозія заліза в сухому повітрі:



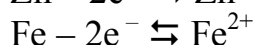
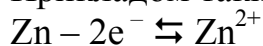
Корозія посилюється за наявності розчинника, зокрема води. Корозія в розчинах електролітів – це електрохімічна корозія. **Електрохімічна корозія** – це процес самодовільного розчинення металів у розчинах електролітів, під час якого окислення металів і відновлення окисника середовища відбувається на різних стадіях і ділянках металу.

Електрохімічний вид корозії є найпоширенішим. Теорію електрохімічної корозії розробили російські вчені В. О. Кістяківський, В. Г. Акимов та інші. Згідно з цією теорією, найлегше руйнуються метали за наявності електролітів та інертних домішок (карбіди, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента. Поверхня кожного металу гетерогенна (неоднорідна) і складається із багаточисленних короткозамкнутих мікроелектродних елементів. При контакті з розчином електроліту мікрогальванічні корозійні елементи починають функціонувати, що призводить до руйнування поверхні металу.

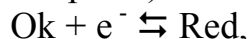
Таким чином при протіканні електрохімічної корозії одночасно протікають два електродні процеси.

1. Анодний процес – перехід іонів металу в розчин і утворення на анодній ділянці металу еквівалентної кількості електронів, які переміщуються до катодної ділянки металу.

Прикладом таких процесів є реакції окиснення:



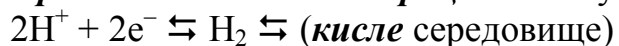
2. Катодний процес – зв'язування електронів атомами електроліту (деполяризаторами) на поверхні металу, які при цьому відновлюються:



де Ok – окисник, який знаходиться в розчині електроліту;

Red – його відновна форма.

Прикладом катодних процесів можуть бути такі реакції відновлення:



$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, або $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (**лужне та нейтральне** середовище)

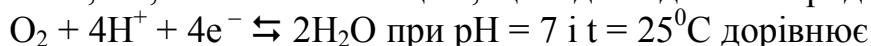
Найважливішими окисниками, що спричиняють електрохімічну корозію, є розчинений кисень та іони Гідрогену.

Розрахований за рівнянням Нернста (тема 5) потенціал, що відповідає електродному процесу $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ при $\text{pH} = 7$, $t = 25^\circ\text{C}$, дорівнює

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg c(\text{H}^+) = 0 - 0,059\text{pH} = -0,41\text{В}.$$

Тобто, **іони Гідрогену**, що містяться у **воді або в нейтральному водному середовищі**, **можуть окиснювати** тільки ті метали, значення потенціалів яких **менші за $-0,41\text{В}$** , тобто **метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію**. Проте кількість металів, які здатні окиснюватися іонами Гідрогену в нейтральному середовищі, практично менша, оскільки на поверхні кадмію і подібних до нього металів є захисна оксидна плівка.

Розчинений у воді кисень здатний окиснювати ті метали, потенціал яких менший за $0,8\text{В}$, оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу

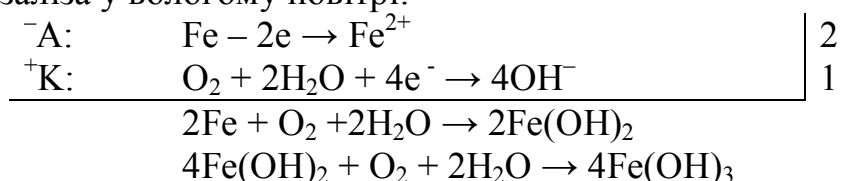


$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{1} \lg c(\text{H}^+) = 1,23 - 0,059\text{pH} = 0,8\text{В}$$

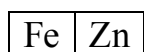
Отже, **кисень**, що міститься у **воді або в нейтральному водному середовищі**, **може окиснювати метали**, розміщені від початку ряду електрохімічних потенціалів **до срібла** (значення потенціалів цих металів **менше за $0,8\text{В}$**).

Приклади протікання електрохімічної корозії

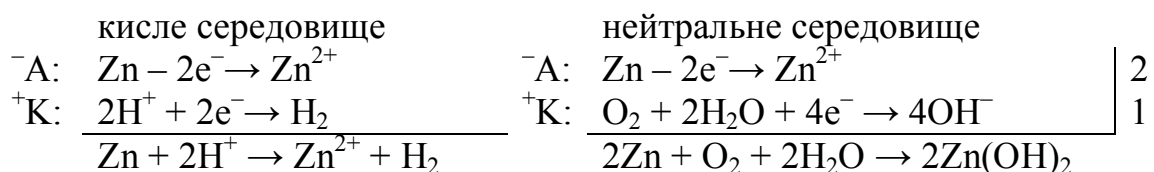
1. Корозія заліза у вологому повітрі:



2. Електрохімічна корозія металів, які контактують у кислому та нейтральному середовищі:



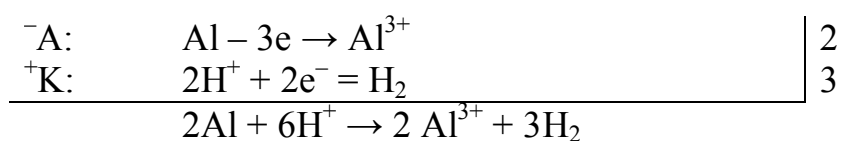
При контакті двох металів анодом буде метал з меншим стандартним електродним потенціалом – цинк ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$), катодом – метал з більшим значенням потенціалу – залізо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$). На аноді протікає процес окиснення металу (цинку), а на катоді (залізо) відбувається процес відновлення іонів гідрогену (кисле середовище) або молекул кисню (нейтральне середовище).



Анодний і катодний процеси, які розглянуто, умовно називають первинними процесами, а продукти їх взаємодії первинними продуктами корозії.

У процесі протікання електрохімічної корозії можуть відбуватися вторинні процеси: взаємодія первинних продуктів корозії між собою і електролітом, а також з газами, які розчинені в електроліті. При цьому можуть утворюватися вторинні продукти корозії (гідроксиди, фосфати, силікати металів), які є малорозчинними у водних середовищах. У загальному вигляді **вторинні продукти гальмують швидкість протікання електрохімічної корозії**. Утворення вторинних продуктів притаманне електрохімічній корозії, яка протікає в нейтральних або лужних середовищах.

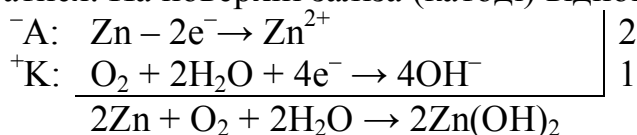
Наприклад, розглянемо корозію алюмінію, що перебуває в контакті з міддю у вологому повітрі. Анодом є алюміній, катодом – мідь, на катоді відбувається розрядження іонів Гідрогену:



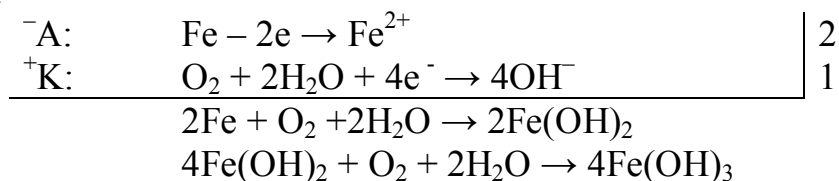
Якщо кисень не надходить до катода, то він швидко поляризується, тобто його потенціал стає негативним за рахунок наявності адсорбованого водню. Поляризація може привести до зниження ЕРС гальванічного елемента до нуля і як наслідок – до припинення корозії.

Чисті метали стійкіші проти зовнішніх впливів, ніж сплави. Якщо метал містить домішки, то корозія його в розчинах електролітів виникає як результат дії невеликих місцевих (локальних) гальванічних елементів (гальванопар). У цьому випадку, як і в звичайному гальванічному елементі, водень накопичується на поверхні пасивних домішок, які ведуть себе як катод гальванічного елемента. Анодом гальванічного елемента стає активніший метал, який руйнується.

Наприклад, корозія оцинкованого і лудженого (покритого оловом) заліза в місцях тріщин, дефектів відбувається по-різному у вологому повітрі. При корозії **оцинкованого заліза** анодом буде цинк як більш активний метал. Він буде руйнуватися. На поверхні заліза (катоді) відновлюється кисень:



У **лудженому залізі** більш активним металом є залізо. Залізо стає анодом і починає руйнуватися. Тобто достатньо маленької подряпини на поверхні лудженого заліза, щоб залізо почало кородувати, на відміну від оцинкованого заліза.



Можна зазначити, що покриття з цинку виявляє як механічний, так й електрохімічний захист від корозії, а покриття з олова – тільки механічний.

8.3 Класифікація методів захисту від корозії

Для захисту від корозії використовуються різноманітні методи:

- використання корозійностійких сплавів – легування металів;
- зміна властивостей середовища (використання інгібіторів корозії);
- нанесення захисних покриттів (фарби, лаки, інші метали);
- створення штучних захисних плівок (анодування).

Найбільш надійним методом боротьби з корозією є виготовлення обладнання, машин та будівельних конструкцій з корозійностійких матеріалів. Деякі метали є або стійкими до корозії (золото, платина), або на їхній поверхні утворюються стійкі плівки як в сухому, так і вологому повітрі (хром, нікель, титан, алюміній). Метали останньої групи в концентрованих розчинах окисників руйнуються значно менше, ніж у розведених розчинах. У такому випадку говорять про **пасивацію металів**. Зниження швидкості корозії відбувається в результаті утворення на поверхні металу плівок, які гальмують анодний процес. Такі метали пасивуються значно легше, ніж залізо, тому при їх введенні (**легуванні**) до залізо-карбонівих сплавів утворюються сплави, стійкість яких до корозії є близькою до стійкості легуючого елемента. Загальна назва таких сплавів – **нержавеючі сталі**.

Метал або сплав, що знаходиться в пасивованому стані, може знов стати активним. Процес переходу металу з пасивного стану до активного називається **активацією**. Активацію можуть викликати відновники (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), або деякі іони (H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}).

З іншого боку, існують такі речовини, які гальмують процес корозії. Вони звуться **інгібіторами корозії**. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і гальмують протікання катодного або анодного процесів. До анодних інгібіторів відносяться хромати, нітроти, фосфати і силікати лужних металів. Наприклад, в системах опалення будинків до гарячої води додають силікат натрію. До найбільш поширених інгібіторів органічного походження відносять уротропін (сухий спирт). Його додають до розчину для зняття накипу з поверхні залізних сплавів (парових котлів, труб, чайників).

Досить ефективними методами захисту від корозії є протекторний захист. **Протекторний захист** – це захист основного металу від корозії шляхом його контакту з більш активним металом. При цьому утворюється гальванопара, у якій протектор виступає в якості анода (руйнується), а основний метал – у якості катода. Основний метал почне кородувати тільки після того, як протектор повністю окисниться. За допомогою протекторів захищають корпуси морських судів, труби, що знаходяться під землею. В якості протекторів використовують сплави магнію, цинку або алюмінію. Метали більш активні, ніж магній інтенсивно реагують з киснем та вологою, тому їх використовувати в якості протекторів не можна.

Останнім часом найбільше застосовується **електрохімічний захист**. Розрізняють два види електрохімічного захисту: **катодний та анодний захист**. **Катодний захист** найбільш поширений вид електрохімічного захисту. Його використовують для боротьби з корозією сталі, міді, латуні та алюмінію в умовах слабо-агресивних середовищ. Катодну поляризацію металу здійснюють

шляхом його приєднання до негативного полюсу джерела електричного струму (катода). Позитивний полюс джерела електричного струму приєднують до допоміжного електроду, який буде виступати в якості аноду.

Метали, які здатні добре пасивуватися, можна захищати за допомогою **анодного захисту**: метал, який треба захистити приєднують до позитивного полюсу джерела струму. У деякому інтервалі потенціалів метал пасивується і корозійний процес гальмується.

Захисні покриття

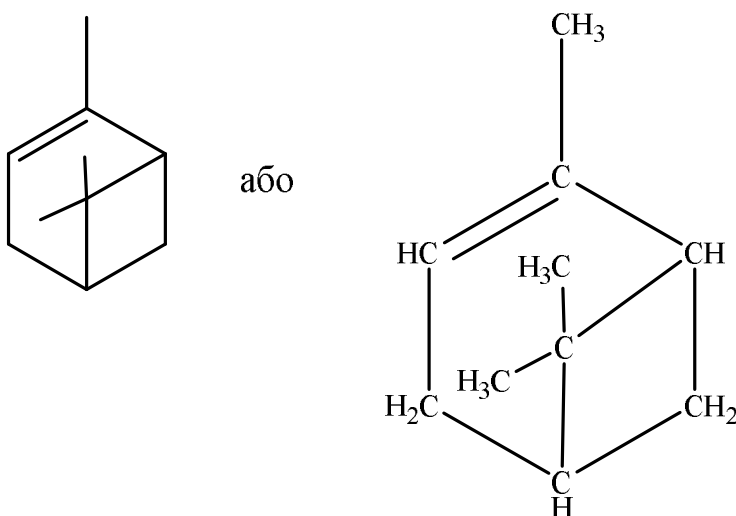
Найбільш поширеним засобом захисту металів від корозії є **покриття поверхні металів** лаками, фарбами, емалями. Більшість лаків та фарб мають у своєму складі леткий органічний розчинник, який робить процес виробництва фарб та фарбування пожежонебезпечним.

Існують і металеві покриття, які наносять на поверхню метала різними методами: електрохімічними осадженням, напилюванням, термомеханічним методом. За характером захисної дії металеві покриття ділять на катодні та анодні. **Катодне** – це покриття металом, який має більш позитивний електродний потенціал, ніж потенціал того металу, який захищають від корозії. Наприклад, залізо, покрите оловом (луджене залізо) чи міддю.

Анодним називають покриття металом, який має більш негативний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, який захищають від корозії. Наприклад, покриття заліза цинком (оцинковане залізо).

Тема 9 Гідрогенкарбони

Природна сполука – α -пінен – основна складова скипідару – поширеного розчинника лаків і фарб і відомого медичного засобу, який отримують з хвойної смоли – живиці. Сполука має таку, на перший погляд, досить складну будову:



З наданих зображень молекулярної структури сполуки видно наступне:

- 1) кожний кут або перехрестя відповідає атому Карбону;
- 2) кожна пряма лінія відповідає хімічному зв'язку; зв'язки бувають одинарні, подвійні (і, до речі, потрійні);
- 3) оскільки Карбон зазвичай є чотиривалентним, недостатню кількість хімічних зв'язків уявно доповнюють зв'язками С–Н, тобто, якщо певний Карбон у наданій структурі містить три зв'язки, це означає, що він має ще один зв'язок С–Н (до сумарної валентності 4), якщо два зв'язки – тоді ще два зв'язки С–Н і т. д. Інакше кажучи, атоми Карбону і Гідрогену при зображенні структури часто пропускають, щоб запобігти інформаційній надлишковості.

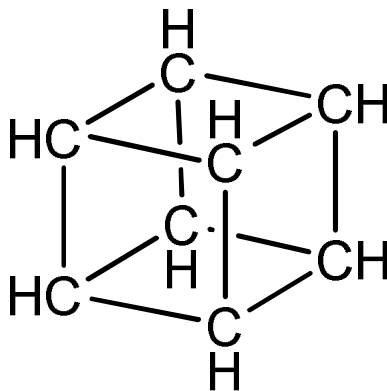
Таким чином, ми зараз стисло розібрали принципи аналізу молекулярної будови органічної сполуки. При цьому однак виникає запитання – навіщо нам це потрібно, і що нам надає такий аналіз? Яка нам користь від знання молекулярної будови?

Для того, щоб відповідати на подібні питання, треба бути знайомим з рядом теоретичних питань органічної хімії, зокрема, більш детальною будовою атома Карбону, **принципами розриву і утворення хімічних зв'язків**, знати **основні класи органічних сполук** і орієнтуватись у їх хімічній поведінці.

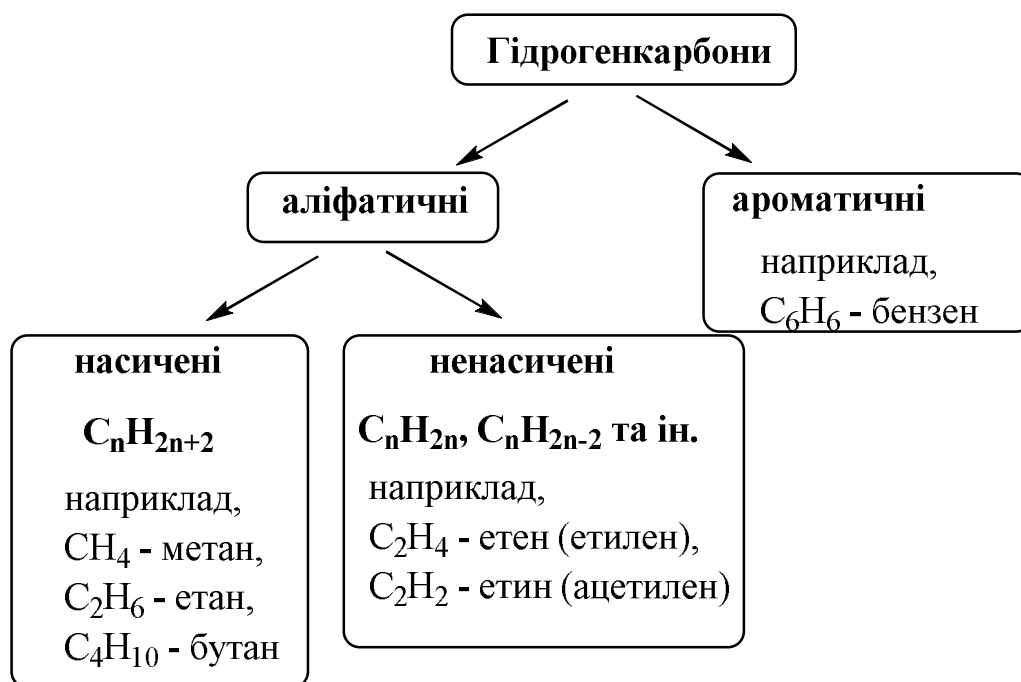
Наприклад, на основі наведеної вище структури фахівець може зробити такі висновки, сполука, наведена вище, належить до класу гідрогенкарбонів; ненасичених гідрогенкарбонів; циклічних гідрогенкарбонів; містить подвійний зв'язок – відповідно, для неї характерні традиційні реакції ненасичених сполук: знебарвлення розчинів бромової води та перманганату калію та інші; очевидна також схильність до полімеризації під дією світла.

Вуглеводні – це найпоширеніший клас органічних сполук, молекули яких містять лише атоми Карбону та Гідрогену. Ці сполуки відіграють величезну роль, тому що вони є одним з основних джерел енергії.

Більшість вуглеводнів отримують з природного газу, нафти, кам'яного вугілля тощо. Деякі з них – найбільш складні – можуть бути отримані в результаті багатостадійного органічного синтезу.



Загальна формула вуглеводнів C_nH_m . Залежно від ступеня насиченості (співвідношення n та m) вуглеводні ділять на насичені (C_nH_{2n+2}) і ненасичені ($m < 2n+2$).



В даному розділі ми розглянемо будову насичених й ненасичених вуглеводнів і хімічні реакції, притаманні хімічному класу цих речовин.

З метою розгляду будови вуглеводнів необхідно розглянути електронну будову атома Карбону. Атом Карбону на зовнішньому енергетичному рівні має чотири електрони, у стані збудження здатен утворювати максимально чотири ковалентні зв'язки:

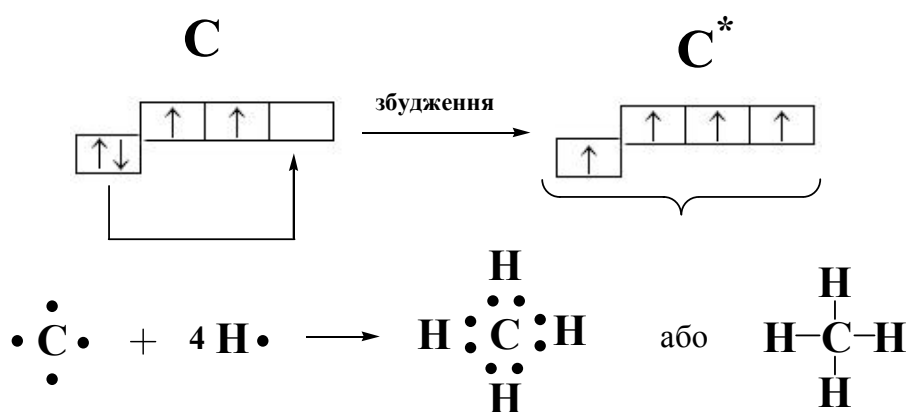


Рисунок 9.1 – Електронна будова атома Карбону та утворення ковалентних зв'язків з атомом Гідрогену

Як бачимо, Карбон є чотиривалентним, відповідно, атом Карбону може утворювати чотири зв'язки з чотирма (**чотирикоординований** Карбон), трьома (**трикоординований** карбон – у випадку, якщо з одним атомом у нього є подвійний зв'язок) або з двома атомами (**двокоординований** Карбон – якщо з одним атомом потрійний зв'язок або з двома атомами подвійні зв'язки) рисунок 9.2.

Ці три стани атома Карбону мають різну геометрію (звернути вагу на величину валентного кута); наявність того чи іншого типів карбону у молекулі визначає тип хімічного зв'язку і, відповідно, хімічні властивості речовини.



Рисунок 9.2 – Три стани атома Карбону у органічних молекулах

Уявимо, що атом Карбону утворює чотири ковалентні зв'язки з атомами Гідрогену, тоді ми отримаємо молекулу метану (CH_4) – першого представника ряду насичених вуглеводнів. Молекула метану не є планерною, тому що чотирьом атомам Гідрогену, координованим навколо атома Карбону, енергетично вигідно знаходитись найбільш віддалено один від одного. Така структура реалізується у тетраедричній будові:

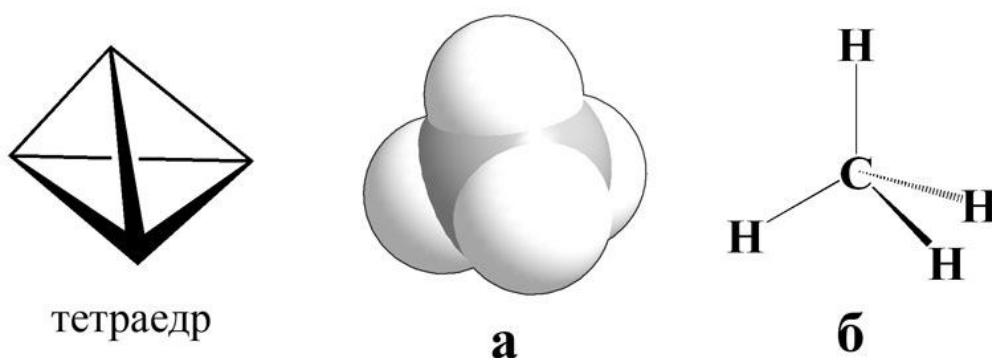


Рисунок 9.3 – Просторова будова молекули метану

Важливою особливістю атома Карбону є здатність утворювати міцні ковалентні зв'язки з іншими атомами Карбону. Слід зазначити, ця особливість є досить унікальною, притаманною саме атомам Карбону, й зумовлює усю різноманітність органічних сполук. Атоми деяких інших елементів (S, Se, P і т.і.) також здатні утворювати такі зв'язки, але вони менш стійкі, такі сполуки не мають тієї різноманітності, що у сполук з карбоновими ланцюгами.

Найпростішою молекулою, що містить один С–С зв'язок є молекула етану – другого представника ряду насичених вуглеводнів.

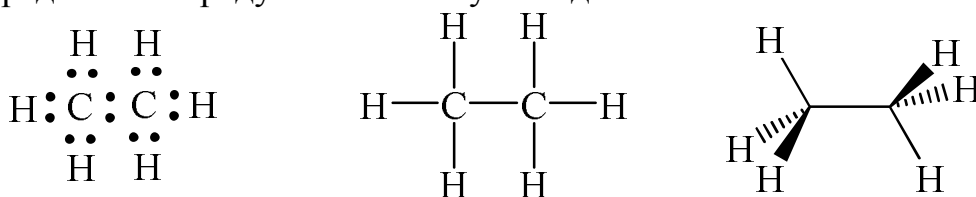
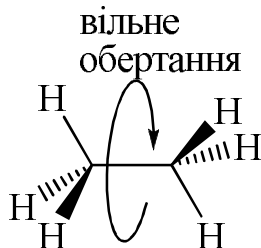
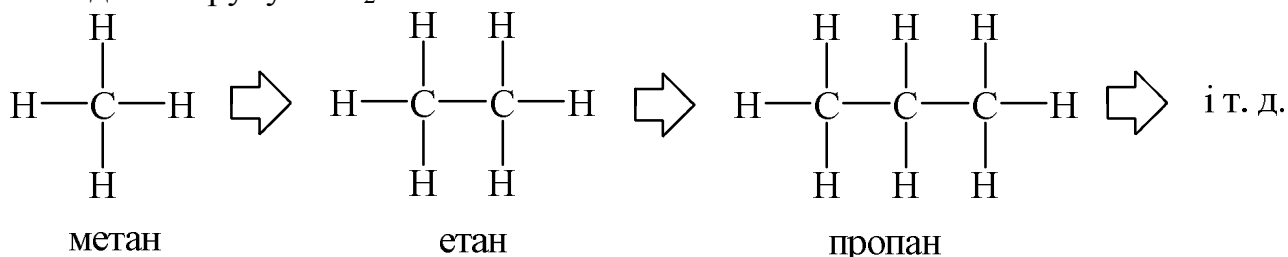


Рисунок 9.4 – Електронна, структурна та просторова формули етану

Важливою особливістю будови всіх сполук, що містять одинарний С–С зв'язок, є наявність вільного обертання навколо цього зв'язку, яке може бути заморожене зниженням температури до мінус 80⁰С.



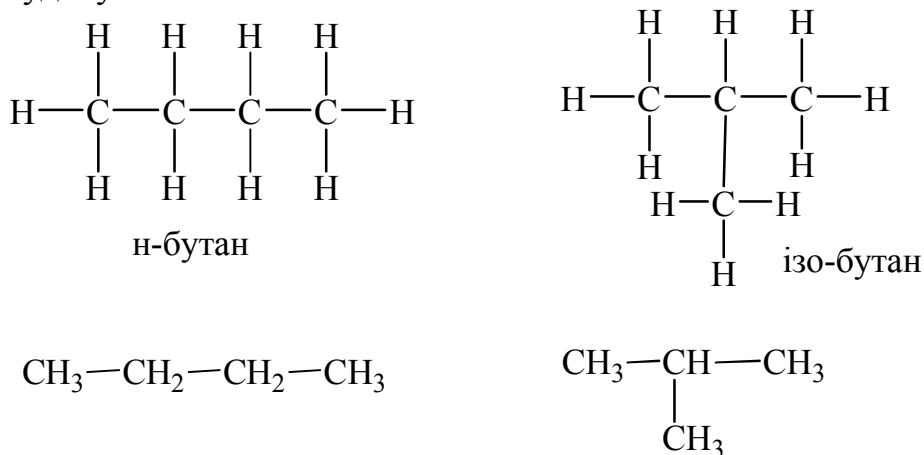
Окрім метану (CH₄) і етану (C₂H₆) можна побудувати структури інших представників гомологічного ряду алканів, або насичених вуглеводнів, додаючи послідовно групу –CH₂–:



Гомологами вважають сполуки, що мають приблизно однакову будову та належать до одного класу сполук, але за структурою відрізняються одна від одної на одну, або кілька –CH₂–груп. Таким чином, метан, етан, пропан, н-бутан є гомологами, а ряд насичених вуглеводнів називають гомологічним рядом.

Звичайно, наведений підхід до побудови гомологічного ряду сполук носить суто формальний характер й не належить до способів препаративного отримання органічних сполук (група –CH₂– не є реагентом, яким можна було б подіяти на речовину, щоб отримати її гомологи).

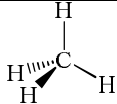
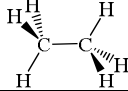
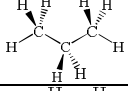
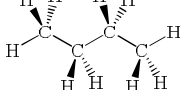
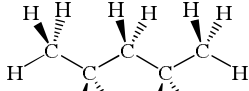
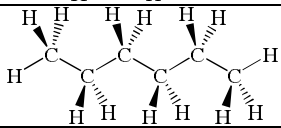
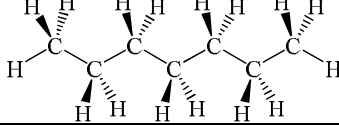
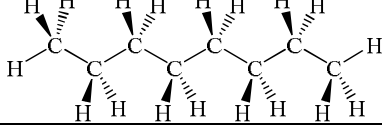
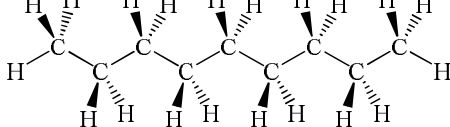
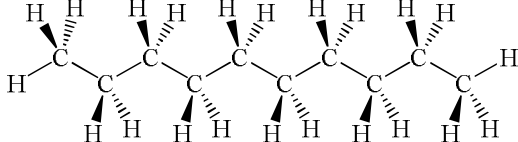
Звернімо увагу на сполуку C₄H₁₀: на відміну від попередніх представників гомологічного ряду алканів існує дві окремі сполуки складу C₄H₁₀, які мають відповідну будову:



Бутан й ізо-бутан є ізомерними сполуками, молекули яких мають однаковий якісний склад (тобто складаються з однакових атомів), але різну будову. Дуже часто ізомерами є сполуки, що належать до різних класів органічних сполук, відповідно, вони можуть мати абсолютно різні хімічні властивості.

Формули і назви перших десяти членів гомологічного ряду алканів (тільки нерозгалужені структури, без урахування ізомерів) наведено в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Гомологічний ряд алканів

Назва	Емпірична формула	Структурна формула	Mr	Т. пл	Т. кип.
Метан	CH ₄		16	-182	-162
Етан	C ₂ H ₆		30	-183	-89
Пропан	C ₃ H ₈		44	-188	-42
н-Бутан	C ₄ H ₁₀		58	-138	0
н-Пентан	C ₅ H ₁₂		72	-130	36
н-Гексан	C ₆ H ₁₄		86	-95	69
н-Гептан	C ₇ H ₁₆		100	-91	98
н-Октан	C ₈ H ₁₈		114	-57	126
н-Нонан	C ₉ H ₂₀		128	-54	151
н-Декан	C ₁₀ H ₂₂		142	-30	174

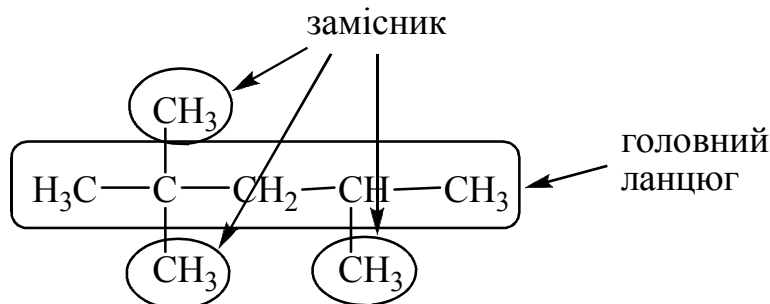
З наведених даних видно, що зі збільшенням молекулярної маси в ряду алканів (збільшенням кількості атомів Карбону) підвищується температура кипіння та плавлення. Так, перші чотири представники алканів – гази за кімнатної температури, до того ж метан є основною складовою природного газу.

Пропан і бутан можуть бути відносно легко переведені в рідкий стан при збільшенні тиску (на відміну від двох попередніх представників з маленькими молекулярними масами), тому їх використовують в якості зрідженого газу.

Пентан є легко киплячою рідиною, тому може бути використаний як розчинник для мало полярних речовин.

В якості рідкого палива використовують майже всі рідкі алкани у вигляді сумішей, наприклад, бензин є сумішшю алканів від C_5 до C_8 (включаючи розгалужені), дизельне паливо містить алкани від C_9 до C_{16} .

Серед розгалужених алканів особливу увагу слід звернути на так званий ізо-октан, тобто 2,2,4-триметилпентан.



Назва розгалужених алканів за номенклатурою IUPAC будується так:

- нумерується головний вуглеводневий ланцюг (обирають найдовший), в даному випадку ланцюг містить п'ять атомів Карбону;

- вказують положення органічних замісників латинськими цифрами (2,2,4);

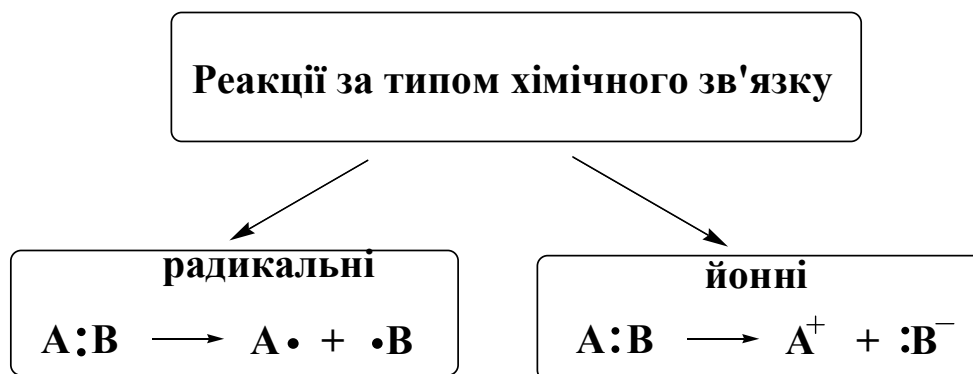
- вказують грецькими числівниками кількість замісників.

Ізооктан є еталоном у визначенні октанового числа. Цей параметр характеризує детонаційну стійкість палива.

Хімічні властивості

Розглядаючи хімічні реакції будь-якого класу органічних сполук, слід звернути увагу на класифікацію реакцій за типом розриву зв'язку, характер реагенту та характер перетворень.

Так, за типом розриву хімічного зв'язку реакції можна поділити на іонні та радикальні.

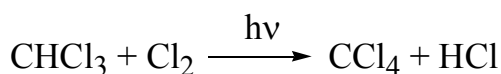
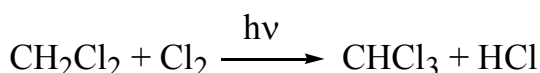
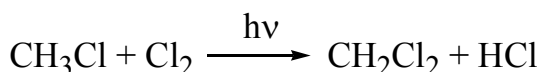
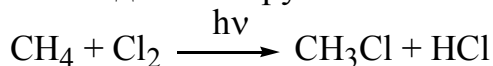


В радикальних реакціях розрив ковалентного зв'язку відбувається таким чином, що кожному атому А і В відходить лише один з двох електронів, тобто утворюються частинки з неспареними електронами – вільні радикали. До речі, в органічній хімії поняття «радикал» має два значення: з одного боку, так називають фрагмент молекули (метил, етил і та ін.), з іншого – частинку з неспареними електронами (наприклад, $CH_3\cdot$, що утворюється при радикальному розриву зв'язку й існує окремо певний час).

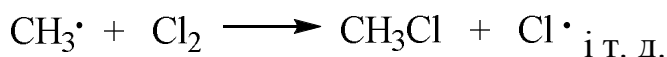
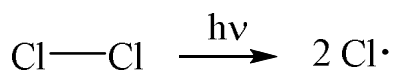
Інший тип розриву хімічного зв'язку передбачає, що з атомів А і В лише один (більш електронегативний) отримує електронну пару, в результаті чого утворюються два іони – позитивний (катион A^+) і негативний (аніон B^-).

Щодо алканів, то для них більш характерними є процеси з радикальним розривом хімічного зв'язку. Це зумовлене, зокрема, низькою полярністю зв'язків С-С та С-Н, що робить іонний розрив зв'язку енергетично невигідним.

Так, відомо, що алкани здатні хлоруватися в газовій фазі за схемою:



Необхідно звернути увагу на умови проведення реакції. Перебіг реакції за умов опромінення вказує на **радикальний характер** процесу:

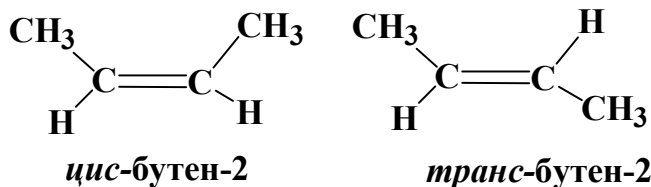


Як видно зі схеми, в реакції хлорування метану утворюються кілька продуктів. Взагалі, радикальні процеси характеризуються досить низькою селективністю, тобто одержати певний продукт (зупинити реакцію на певному етапі) дуже важко.

З точки зору одержання конкретних хімічних продуктів є більш цікавими ненасичені вуглеводні – сполуки, молекули яких містять подвійні та потрійні зв'язки.

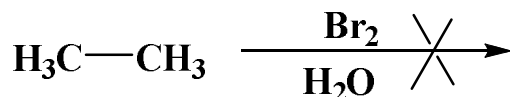
Найпростішим представником сполук з подвійним зв'язком є етен (етилен): $CH_2=CH_2$.

Щодо ізомерії алкенів, слід звернути увагу на просторову будову подвійного $C=C$ зв'язку: на відміну від одинарного $C-C$ зв'язку, навколо подвійного неможливе обертання внаслідок чого має місце ще один вид ізомерії – просторова ізомерія:



Найбільш характерною **особливістю хімічної поведінки** алкенів є їх здатність знебарвлювати бромну воду, тобто, фактично, реагувати з бромом у водному середовищі (або навіть без нього) за умов кімнатної температури. Ця реакція вважається якісною на подвійний зв'язок; насичені сполуки таку реакцію

не дають (**Питання:** за яких умов алкани реагують з бромом? До якого типу реакцій відносять цю взаємодію?):

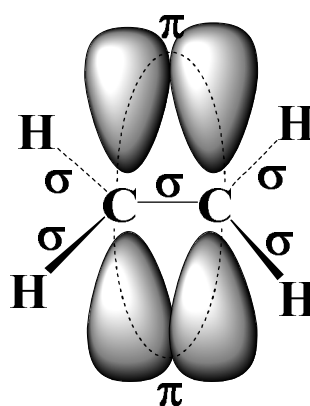
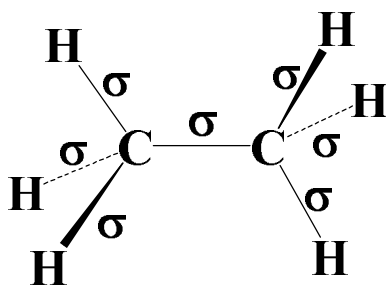


Для правильного розуміння ізомерії та властивостей ненасичених сполук слід більш детально розглянути будову подвійного зв'язку.

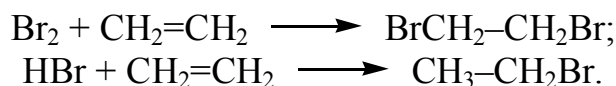
Серед ковалентних зв'язків існують принаймні два види, які мають різну геометрію у просторі:

1) це так звані **σ -зв'язки**: відповідальними за їх утворення є **s-** та **p-орбіталі** пов'язаних атомів у приблизно рівній мірі; мають **лінійну геометрію**: лінія зв'язку (тобто, лінія максимальної електронної густини) є прямою і знаходиться безпосередньо між двома пов'язаними атомами). Одинарний зв'язок є зв'язком σ -типу, відповідно, у молекулах насичених гідрогенкарбонів всі зв'язки є σ -зв'язками.

2) і **π -зв'язки**: відповідальними за утворення саме подвійного зв'язку є дві **p-орбіталі** різних атомів, і як наслідок, лінія зв'язку не є прямою лінією; фактично один π -зв'язок це не одна, а дві дугоподібні лінії зв'язку, які розташовані між двома атомами (але окремо від σ -зв'язку!). Подвійний зв'язок, таким чином, прийнято розглядати як два окремих зв'язки – один σ і один π . Молекула етилену містить п'ять σ -зв'язків (один C-C і чотири C-H) і один π -зв'язок (C-C). Важливо звернути увагу на те, що π -зв'язок розташований поза площиною молекули і є перпендикулярним їй. Очевидно, що σ - і π -зв'язки мають різну енергію, тобто, π -зв'язок має меншу енергію, і саме він є причиною підвищеної реакційності ненасичених сполук.



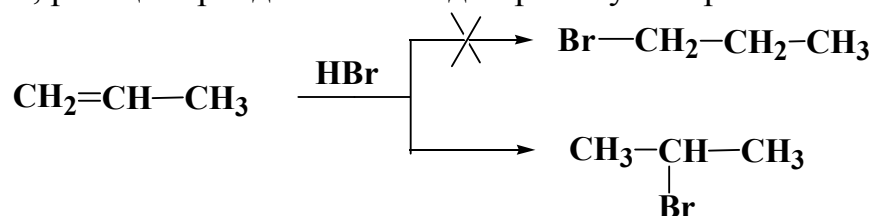
Отже, подвійний зв'язок є значно більш реакційним, ніж одинарний C-C зв'язок. В першу чергу, слід розглянути реакції приєднання. Приєднуватися здатні, наприклад, галогени (Cl_2 , Br_2 і т.і.), гідрогенгалогени (HCl , HBr і т.і.), вода:



Як видно зі схеми, реакція приєднання полягає в тому, що з подвійного зв'язку утворюється простий. Це є принципова різниця, що дозволяє не плутати реакцію приєднання з реакцією заміщення.

Оскільки, наведені приклади є процесами іонними, вони ініціюються не опроміненням, а термічним шляхом, іноді можуть перебігати за звичайних умов (як, наприклад, реакція приєднання бромів).

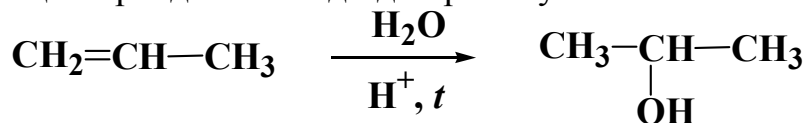
Іонні реакції, на відміну від радикальних, зазвичай характеризуються високою селективністю, що використовують для отримання конкретних хімічних продуктів. Так, реакція приєднання HBr до пропену-1 перебігає за схемою:



2-бромпропан

тобто, утворюється 2-бромпропан, а не 1-бромпропан (у цьому полягає селективність приєднання). Правило Марковникова регулює напрямок приєднання до подвійних і потрійних зв'язків: у процесі приєднання до кратних зв'язків атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону (який зв'язаний з найбільшою кількістю атомів Гідрогену).

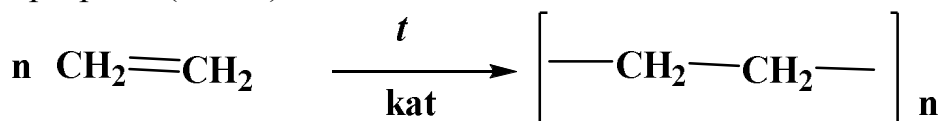
Розглянемо реакцію приєднання води до пропену-1:



пропанол-2

Ця реакція каталізується кислотами, подібно до приєднання HBr (тільки у цьому випадку HBr сама є кислотою); потребує нагрівання; перебігає за правилом Марковникова (утворюється пропанол-2).

Важливою у практичному плані є реакція полімеризації реакція, бо вона лежить в основі утворення корисних матеріалів з широким спектром застосування. Етилен при дії високого тиску і температури здатний утворювати поліетилен – твердий безбарвний і хімічно досить інертний матеріал, стійкий до дії більшості неорганічних речовин (за винятком конц. HNO₃), не розчиняється на холоду у жодному розчиннику, при нагріванні – розчиняється у CCl₄, у циклогексані, у перегрітій (180°C) воді.



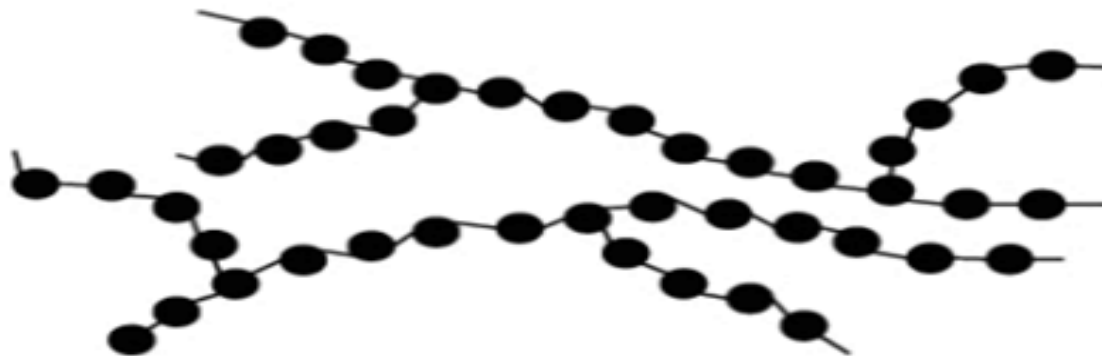
поліетилен

n – ступінь полімеризації

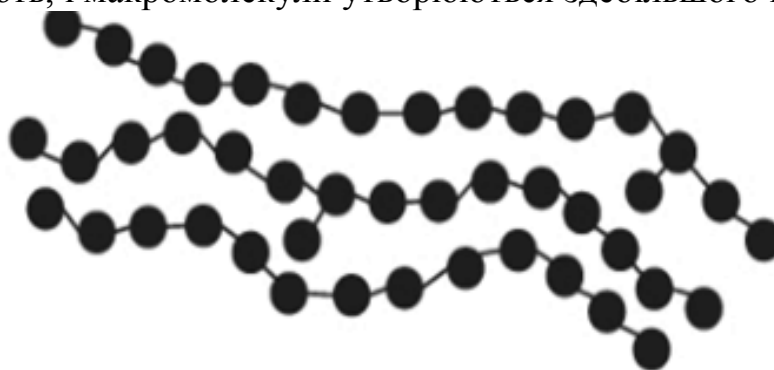
Полімеризація – реакція перетворення мономеру (етилен) у полімер (поліетилен). Процес полімеризації зазвичай проводять **або у присутності ініціатора полімеризації** – джерела вільних радикалів (зазвичай, сполуки на зразок ROOR чому ця речовина є джерелом радикалів?), **або у присутності специфічного**

каталізатора (TiCl_4 тощо), тобто, процес може бути радикальним або іонним. Залежно від умов проведення, макромолекула полімера має різний ступінь полімеризації (n), а також різну надмолекулярну структуру, і, відповідно, може мати суттєво різні фізико-механічні властивості.

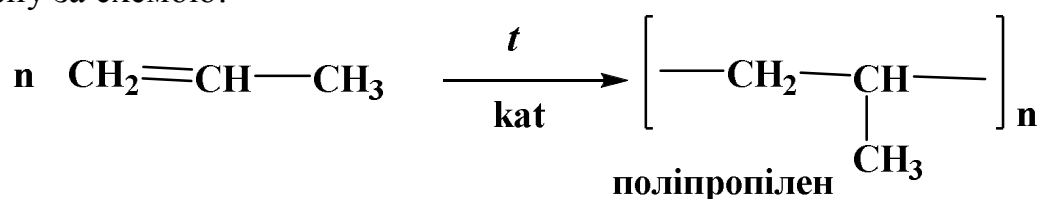
Наприклад, **поліетилен високого тиску** (він же поліетилен низької густини, Low Density Polyethylene – **LDPE**) — отримують полімеризацією при 200-260 °C і тиску 150-300 МПа, використовуючи ініціатор – органічний пероксид ROOR. За умов **радикальної полімеризації** іде перебіг сторонніх процесів **ізомеризації** з утворенням розгалуджених молекул; кінцевий матеріал має приблизно таку надмолекулярну структуру:



Інший варіант поліетилену – **поліетилен низького тиску** (поліетилен високої густини, High Density Polyethylene – **HDPE**) – він же поліетилен високої густини – отримують при 120-150 °C, тиску 0,1-2 МПа з застосуванням каталізатора $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; за умов **іонної полімеризації** процеси ізомеризації майже не перебігають, і макромолекули утворюються здебільшого нерозгалужені:

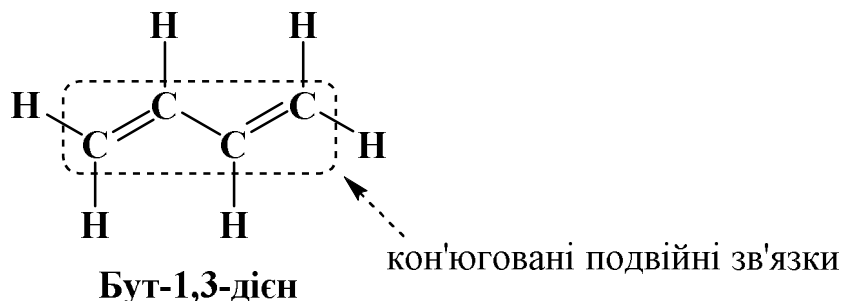


Інший відомий полімер – поліпропілен – утворюється полімеризацією поліпропілену за схемою:

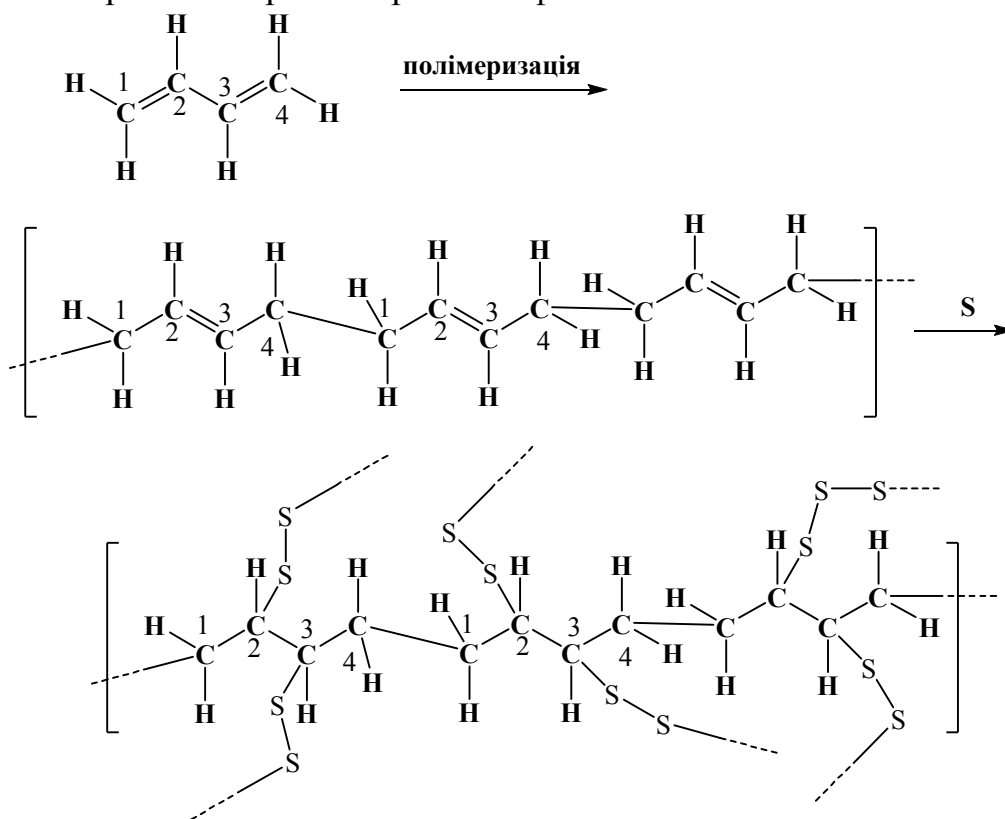


За властивостями поліпропілен є дуже схожим на поліетилен; має дещо нижчу густину і нижчу хімічну стійкість; термічна стабільність сильно залежить від умов отримання матеріалу.

Органічна молекула може містити кілька подвійних зв'язків, і це може суттєво впливати на її хімічні властивості. Наприклад, бут-1,3-дієн – речовина, яку використовують у виробництві резини – містить два подвійних зв'язки, які розташовані через одинарний зв'язок. Таке розташування подвійних зв'язків надає можливість ефективного перекривання π -орбіталей і робить π -систему молекули фактично одним цілим. Такі π -зв'язки називають кон'югованими:

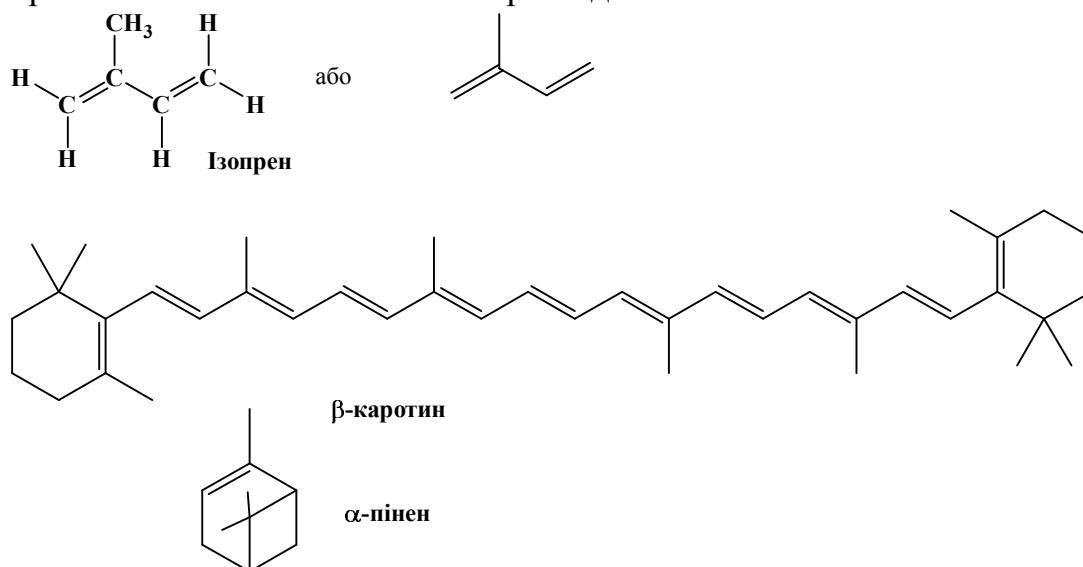


При цьому слід відзначити саме кон'юговані зв'язки зумовили широке практичне застосування цієї речовини. Процес полімеризації може перебігати у кілька стадій: спочатку кон'югована система подвійних зв'язків бут-1,3-дієну поводить себе як єдине ціле: одинарний зв'язок (між 2-м і 3-м Карбонами) перетворюється на подвійний, а два подвійних зв'язки стають одинарними; потім у полімеризації бере участь новий подвійний зв'язок, завдяки чому утворюється полімер каркасної структури. Для перебігу другої стадії полімеризації часто використовують сірку або інші ненасичені речовини з метою забезпечити різноманіття полімерних матеріалів з різними фізичними властивостями:



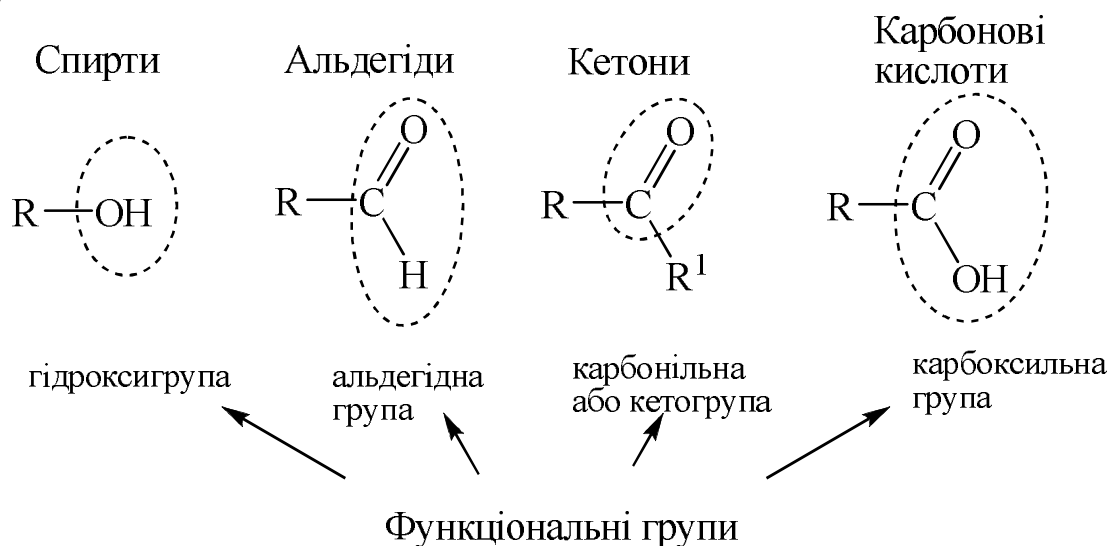
Ізопрен (2-метилбут-1,3-дієн) – є поширеною природною сполукою, складовою багатьох рослинних олій деревини та компонентом біологічного перетворення великої кількості ізопреноїдів – природних полімерів на основі ізопрену, серед яких є безліч біологічно важливих сполук. Зокрема, ізопреноїдом є каро-

тин – природний барвник жовто-гарячого кольору, сполука, молекула якої містить систему кон'югованих подвійних зв'язків. Слід додати, що згадана нами раніше речовина α -пінен є також ізопреноїдом.



Тема 10 Основні класи органічних сполук

Органічні речовини, що є складовими харчових продуктів, зазвичай мають складну будову, тому для розгляду їх властивостей необхідно розглянути основні класи органічних сполук, таких як спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти. Кожен клас сполук характеризується наявністю в молекулах певної функціональної групи – групи атомів, що визначає хімічні властивості класу сполук.

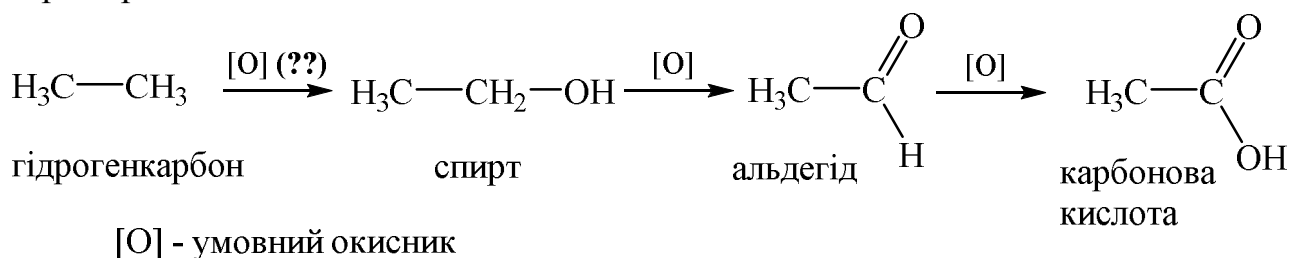


Як видно з наведених формул, функціональні групи бувають простими (гідроксигрупа) або складними, тобто до складу функціональної групи можуть входити більш прості функціональні групи. Наприклад, складовою альдегідної групи є карбонільна група, складовими карбоксильної групи – карбонільна та гідроксильна групи.

Таблиця 10.1 – Приклади сполук

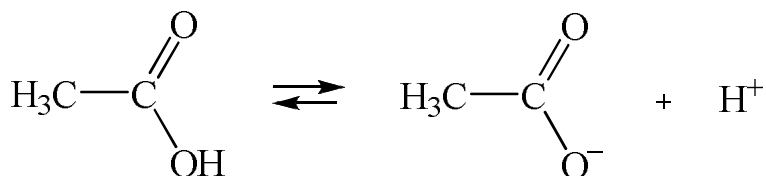
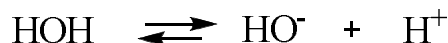
CH_3OH	метанол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	етанол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	н-пропанол
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	метаналь (формальдегід)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	етаналь
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	диметилкетон (ацетон)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	метанова (мурашина) кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	етанова (оцтова) кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутанова (масляна) кислота

Генетичний зв'язок між основними класами органічних сполук – гідрогенкарбонами, спиртами, альдегідами/кетонами, карбоновими кислотами – лежить через процес окиснення відповідно до схеми:

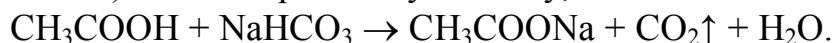


Слід зауважити, що на даній схемі перша стадія – окиснення гідрогенкарбону до спирту (на відміну від усіх наступних) носить скоріше теоретичний характер і не є вдалим методом отримання спирту.

Властивості сполук визначаються саме наявністю функціональних груп та їх взаємним впливом. Наприклад, сполуки, що містять гідроксильну групу, подібно до води, мають **кислотні властивості**, тобто дисоціюють з утворенням катіону Гідрогену:

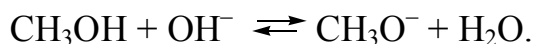


Карбонові кислоти вважають слабкими кислотами, порівняно з більшістю неорганічних кислот, тому здатні витіснити з солей (проявляти більші кислотні властивості) тільки карбонатну кислоту, яка є більш слабкою:

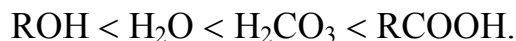


Ця реакція є однією з найчастіше використовуваних у кулінарії для розпушування тіста.

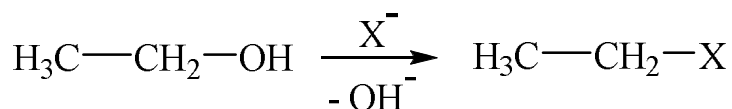
Спирти є кислотами дещо слабшими навіть за воду: їх взаємодія з розчинами лугів є рівноважною реакцією, рівновага зміщена в бік вихідних речовин:



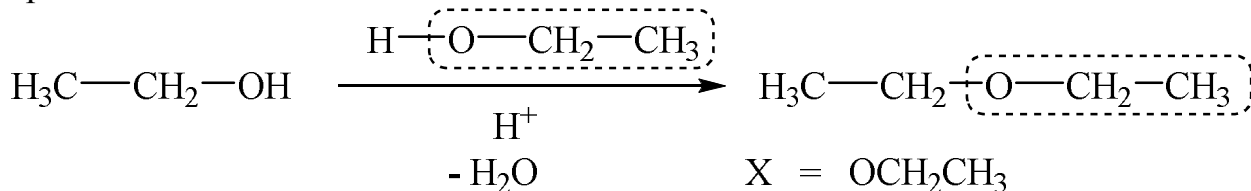
Таким чином, відомі нам класи органічних сполук можна розташувати за кислотністю наступним чином:



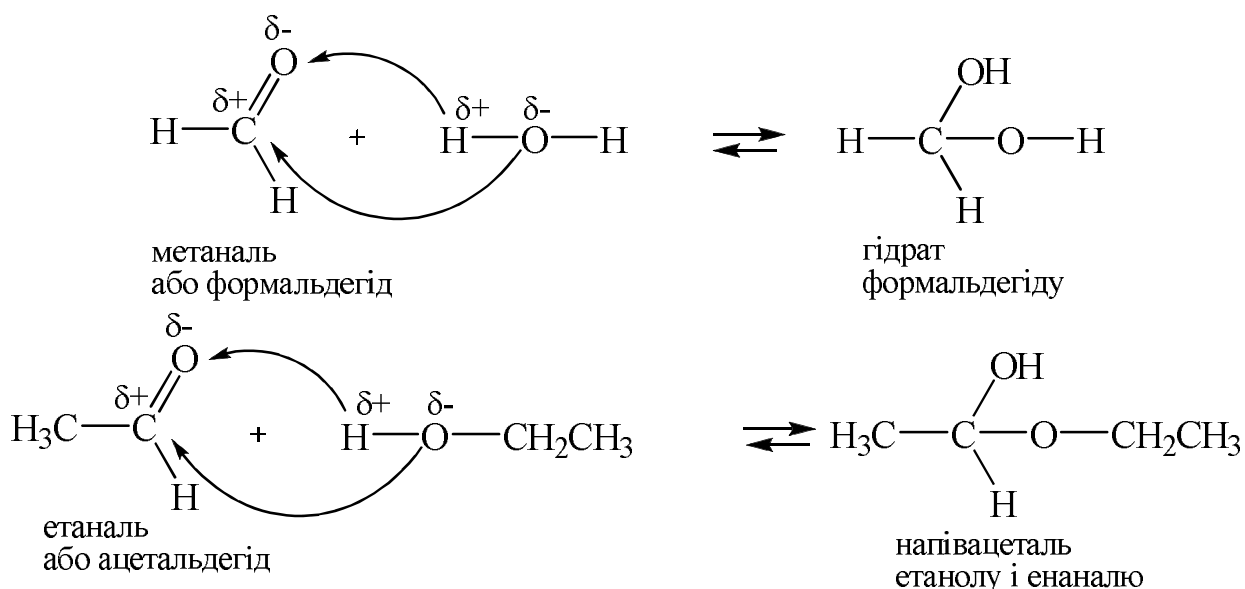
Для спиртів характерними є реакції заміщення гідроксигрупи, які у загальному вигляді можливо представити наступним чином:



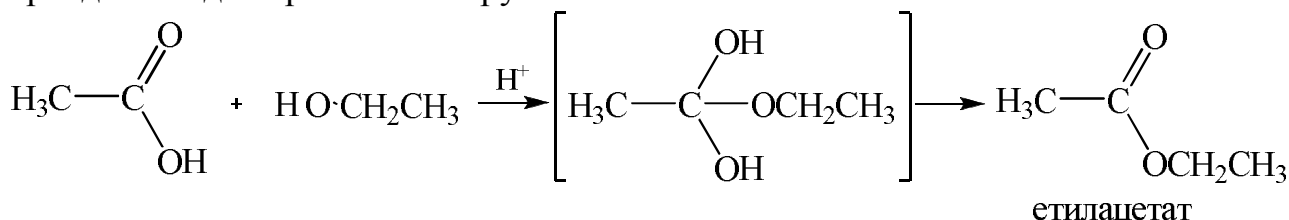
Прикладом цієї реакції є утворення **діетилового етеру** в результаті дії мінеральної кислоти на етанол:



Для сполук, які містять карбонільну групу, характерними є реакції **приєднання**. Наприклад, альдегіди у водному середовищі існують у вигляді гідратів, а у розчинах спиртів утворюють так звані напівацеталі. Обидві речовини є продуктами приєднання до карбонільної групи молекули води або спирту, відповідно. При написанні реакції необхідно звернути увагу на полярність карбонільної групи та розподіл заряду у вихідних сполуках.

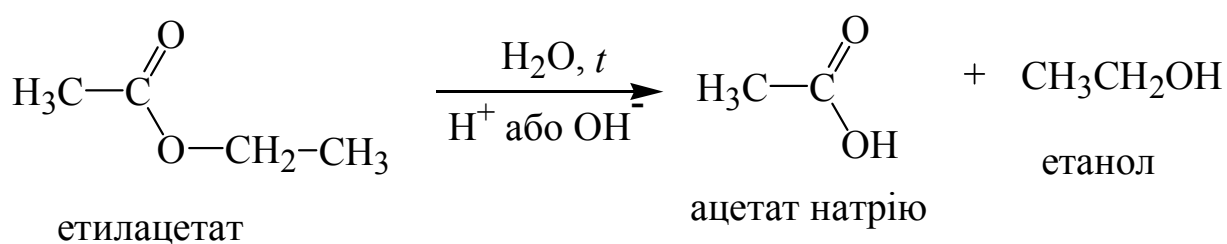


Карбонові кислоти при взаємодії зі спиртами за умов кислого каталізу та дегідратуючого реагенту утворюють естери. Механізм реакції включає стадію приєднання до карбонільної групи:



Етилацетат використовують як розчинник.

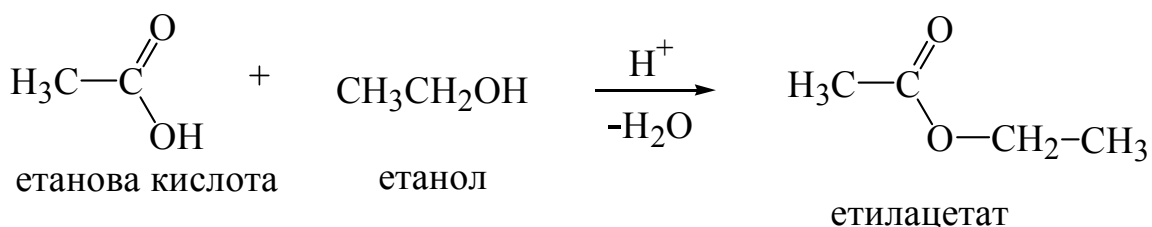
Реакція утворення естера здатна перебігати у зворотному напрямку при додаванні води. Зворотний процес має назву гідроліз і каталізується кислотами або лугами:



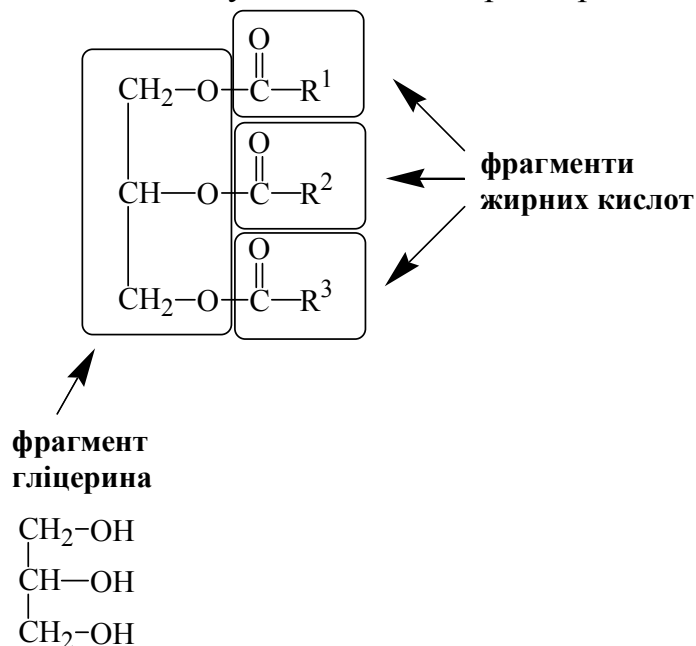
Тема 11 Естери. Жири

Разом з вуглеводами і білками, жири — один з головних компонентів їжі. В живих організмах жири виконують насамперед структурну й енергетичну функції: вони є основним компонентом клітинної мембрани, в жирових клітинах зберігається енергетичний запас організму. Енергетична цінність жиру приблизно дорівнює 9,1 ккал/г (38 кДж/г). (Тобто, енергія, яка виділяється в процесі розкладання 1 грама жиру, приблизно, дорівнює підняттю маси ≈ 4000 кг на висоту 1 метр).

Щоб розібрати будову молекули жиру, пригадаємо реакцію естерифікації за участю молекул карбонової кислоти й спирту, що перебігає з утворенням естеру.



Молекула жиру за своєю будовою також є естером, з тією особливістю, що в якості спирту виступає триатомний спирт гліцерин (пропантриол-1,2,3), а в якості карбонових кислот виступають вищі жирні карбонові кислоти.



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ – вищі вуглеводневі радикали жирних кислот, можуть бути насиченими або ненасиченими.

Природні жири (тригліцериди) містять в своєму складі три кислотних радикала, з нерозгалуженою будовою й парним числом атомів Карбону.

Розглянемо основні жирні кислоти.

Насичені:

Алканові кислоти:

- стеаринова ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$);
- пальмітинова ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$).

Ненасичені:

Алкенові кислоти:

- олеїнова ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, 1 подвійний зв'язок).

Алкадієнові кислоти:

- лінолева ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, 2 подвійні зв'язки).

Алкатриєнові кислоти:

- ліноленова ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, 3 подвійні зв'язки);
- арахідонова ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$, 4 подвійні зв'язки).

Більшість ненасичених кислот, що входять до складу природних жирів, мають цис-конфігурацію.

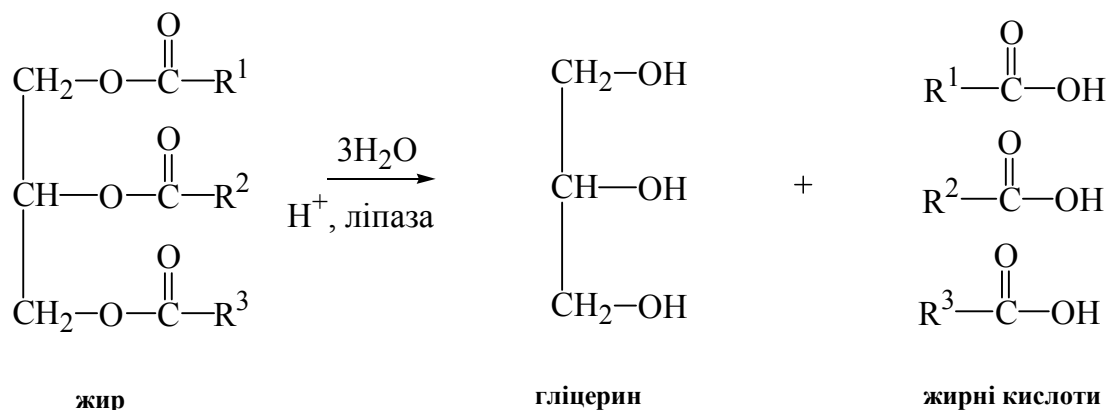
Важливо, що до складу однієї молекули жиру можуть входити різні залишки жирних кислот: як насичених, так і ненасичених. Це є визначальним фактором фізичних властивостей жиру. Так, відомо, що рослинні жири містять більше залишків ненасичених кислот, вони є в основному рідкими (оліями). Тваринні жири (наприклад, свинячий, баранячий) є твердими, тому що складаються в основному із залишків насичених карбонових кислот.

Приблизний склад твердих жирів та олій					
	Залишки вищих карбонових кислот, ваг. %				
	Пальмітинова	Стеаринова	Олеїнова	Лінолева	Ліноленова
вершкове масло	25	11	34	6	5
соняшникова олія	11	4	38	46	—
олівкова олія	10	2	82	4	—
льняна олія	5	3	5	62	25
баранячий жир	38	30	35	3	9
яловичий жир	31	26	40	2	2
свинячий жир (сало)	27	14	45	5	5
жири в організмі людини	25	8	46	10	—

Хімічні властивості

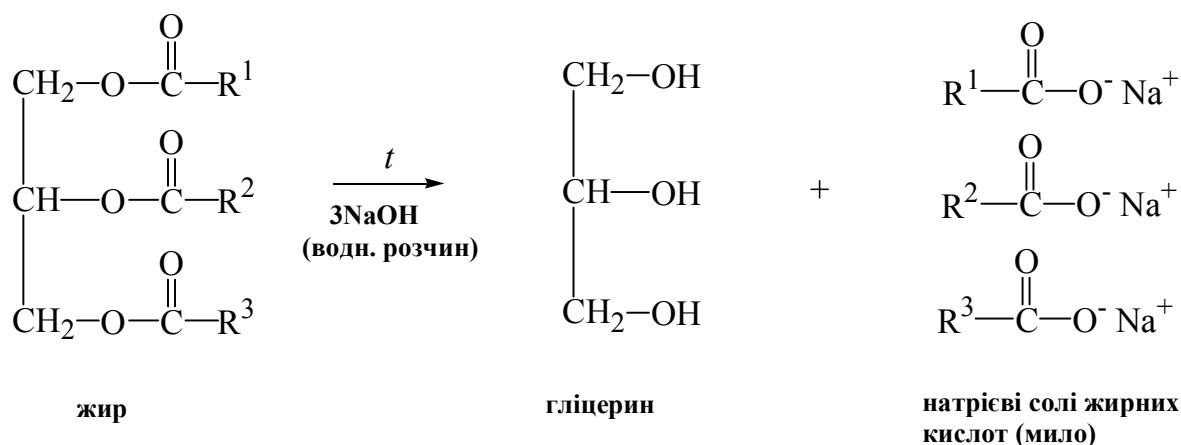
1. Гідроліз жирів

У процесі гідролізу за наявності води, кислот, лугів, ферментів та дії високої температури жири розщеплюються на гліцерин і жирні кислоти.



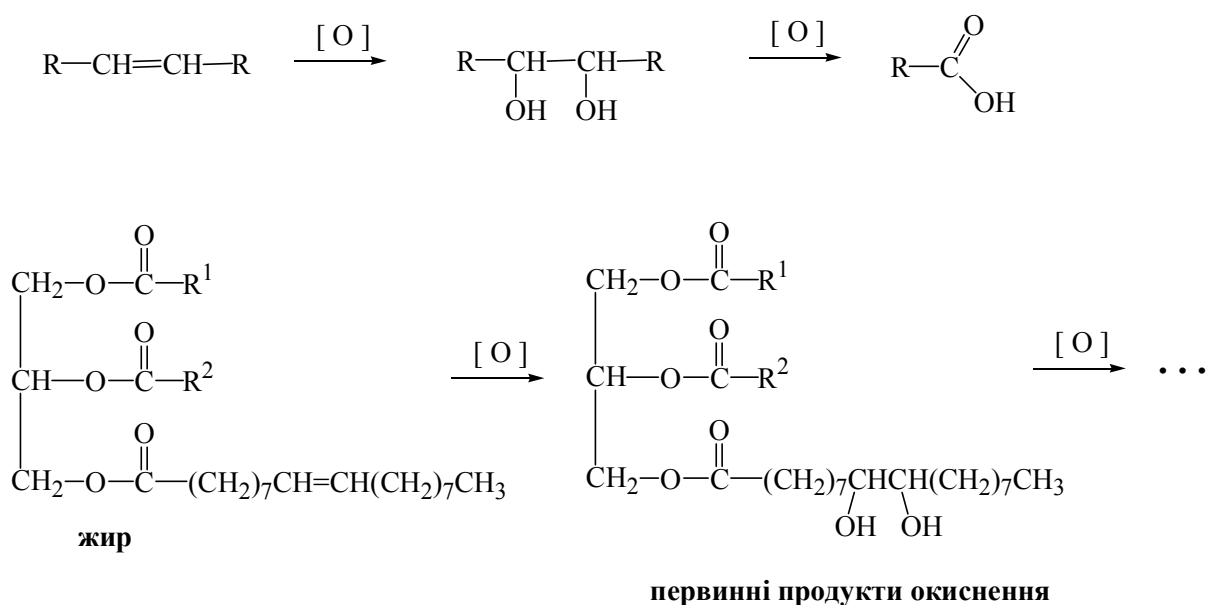
Процес гідролізу відбувається в організмі людини в процесі засвоєння їжі за участю ферменту ліпази.

Природні жири є сировиною для отримання мила (натрієві й калієві солі жирних кислот). Реакцією, що лежить в основі є також реакція гідролізу концентрованим розчином лугу.



Якщо в процесі гідролізу накопичуються низькомолекулярні жирні кислоти (наприклад, масляна (бутанова)), то продукт набуває гіркої смаку і неприємного різкого запаху. Такий процес називають гідролітичним згіркненням. Це є однією з причин погіршення якості жирів, ліпідів зерна, борошна, крупи і та ін. й зрештою призводить до їх псування. Особливо цей процес прискорюється з підвищенням вологості продуктів, температури й активності ліпази.

Жири як сполуки, молекули яких містять подвійні зв'язки, піддаються окисненню під дією кисню повітря:

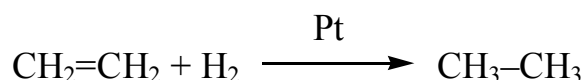


Продуктами окиснення є шкідливі для організму та неприємні на смак нижчі жирні кислоти, зокрема, масляна – речовина, що зумовлює запах прогіркого жиру.

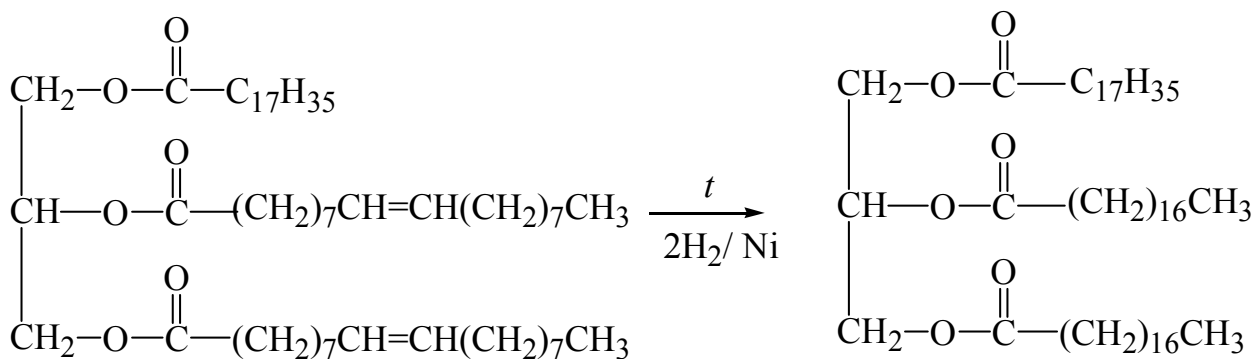
2. Гідрування жирів

У харчовій промисловості часто перетворюють рідкий жир на твердий, що підвищує термін його зберігання. Наприклад отримання маргарину з олії.

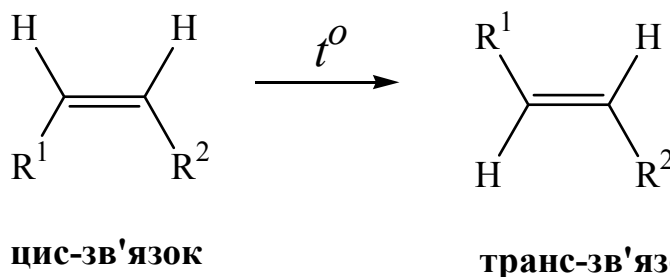
В основі цього процесу лежить реакція каталітичного гідрування алкенів (приєднання водню):



В процесі реакції з ненасиченої сполуки утворюється насичена. Аналогічно, при гідруванні жиру з рідкого жиру (що містить більше ненасичених залишків кислот) отримують твердий жир, наприклад



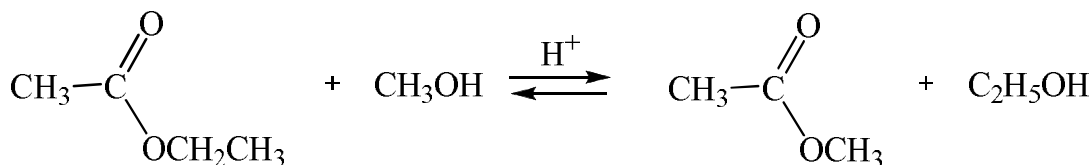
Процес гідрування технічної речовини не є стехіометричним і, як правило, не буває доведений до повного насичення, тобто, у продукті залишається деяка кількість подвійних зв'язків. Побічним процесом при гідруванні жиру є цис-транс-ізомеризація таких подвійних зв'язків:



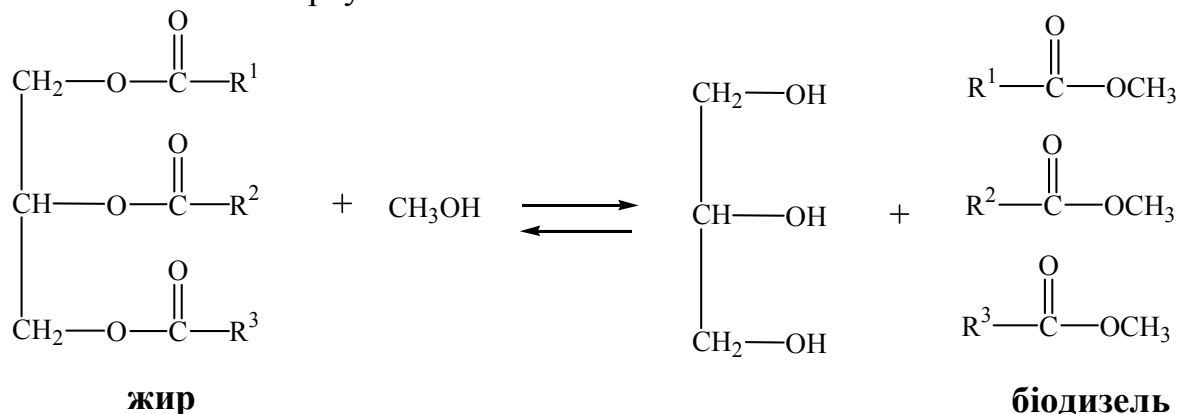
Споживання харчових продуктів з високим рівнем вмісту транс-ізомерів може спричинити різні серцево-судинні й онкологічні захворювання, а також хворобу Альцгеймера.

Існують дві технології одержання твердого жиру з рослинних олій: гідрування й переестерифікація. На сьогодні більш актуальною стає технологія переестерифікації. Це обумовлено тим, що така технологія дає можливість уникнути утворення транс-ізомерів у кінцевому продукті, або знизити їх вміст до мінімуму.

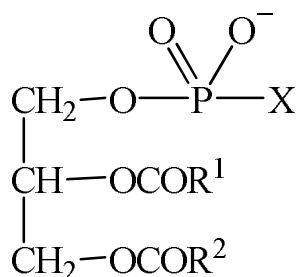
Іншим важливим використанням реакції переестерифікації саме рослинних жирів є отримання біодизелю. В процесі реакції з одного естера утворюється інший, більш легкий.



Переестерифікація рослинного жиру здійснюється за допомогою етилового або метилового спирту:



Слід зазначити, що жири входять до складу більшого класу органічних сполук – ліпідів. Якщо до складу молекули тригліцериду входять залишки не тільки карбонових кислот, а й зокрема неорганічних, наприклад, фосфатної, ми отримаємо фосфоліпід



Це сильно урізноманітнює властивості матеріалів. Наприклад, сало містить значну кількість фосфоліпідів, це робить його механічно і термічно досить стійким, завдяки наявності в молекулах фосфоліпідів як полярних, так і неполярних груп.

Ліпіди різної будови поширені в природі, зокрема, утворюють клітинні біомембрани.

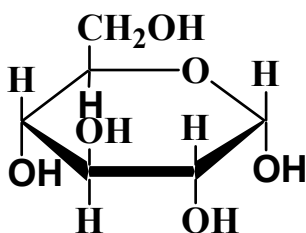
Тема 12 Вуглеводи (Карбогідрати)

Вуглеводи є важливою складовою живих організмів. Вміст вуглеводів у рослинних тканинах становить близько 80%, а в організмі тварин – не перевищує 2% сухої маси. Синтез вуглеводів з CO_2 і H_2O під дією світла і природного каталізатора хлорофілу (процес фотосинтезу) є основою життєдіяльності рослинних організмів. Разом з жирами і білковими речовинами вуглеводи є основними компонентами їжі людини й тварин. Вони не синтезуються організмом людини і тому повинні надходити з різними харчовими продуктами рослинного походження.

В організмі людини вуглеводи виконують численні життєво важливі функції, одна з них енергетична. При розкладанні 500 г вуглеводів до CO_2 і H_2O виділяється 9210,9 кДж.

Перші відкриті вуглеводи або карбогідрати мали загальну формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, звідси й назва класу: сполуки Карбону з водою.

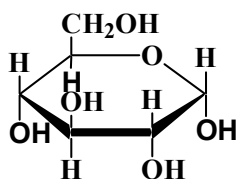
Розглянемо будову α , D-глюкози – представника класу вуглеводів.



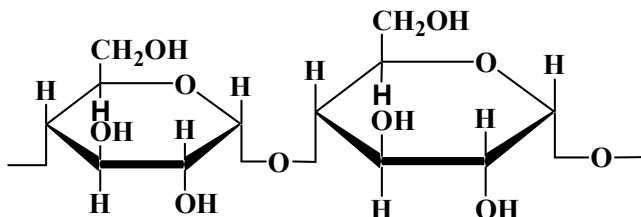
Молекула $C_6H_{12}O_6$ або $C_6(H_2O)_6$ є шестичленним циклом з атомом Оксигену, що містить п'ять гідроксильних груп. В такому вигляді α , D-глюкоза входить безпосередньо до складу багатьох продуктів харчування або є структурним фрагментом для побудови складних ланцюгів вуглеводів.

Вуглеводи

моносахариди

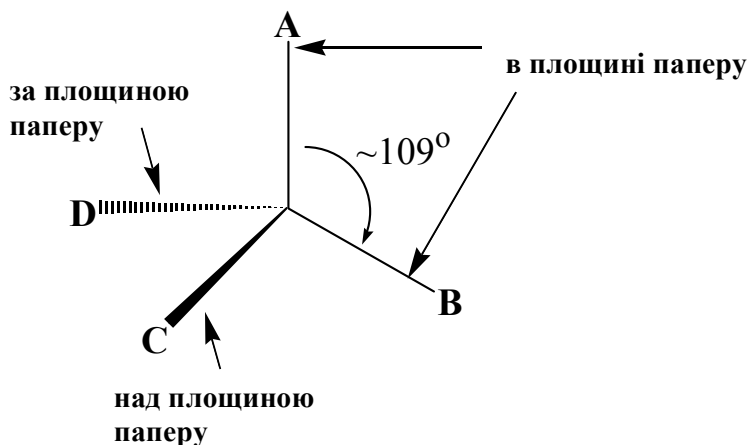


полісахариди

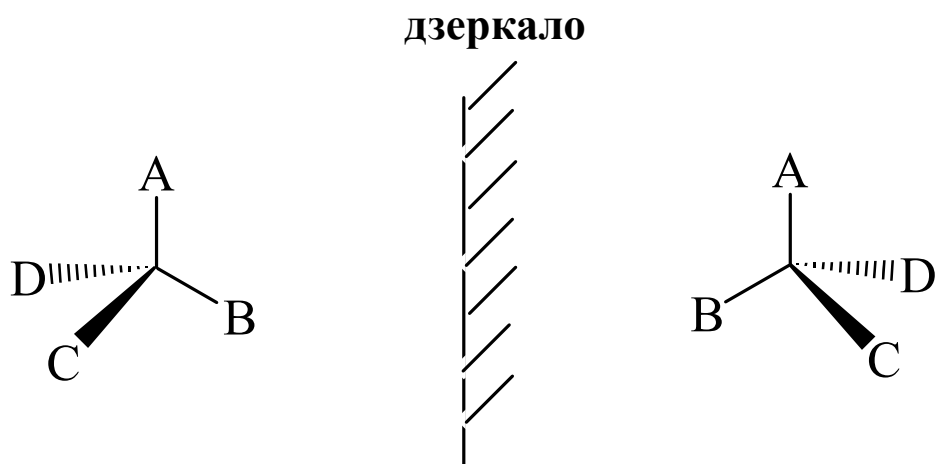


В молекулах вуглеводів спостерігається ще один вид ізомерії – оптична ізомерія.

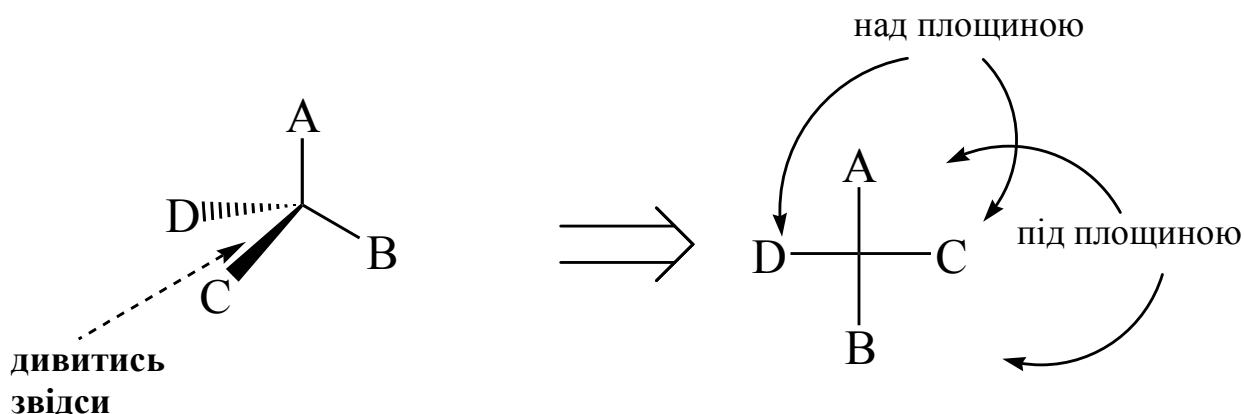
Як ми вже знаємо, атом Карбону має тетраедричну будову, тобто чотири зв'язки з іншими атома рівно віддалені один від одного, начебто утворюють тетраедр.



Для оптичної ізомерії є необхідним наявність атома Карбону, зв'язаного з чотирма різними замісниками – асиметричного атома Карбону. Якщо дві молекули є дзеркальним відображенням одна одної, то вони є оптичними ізомерами.

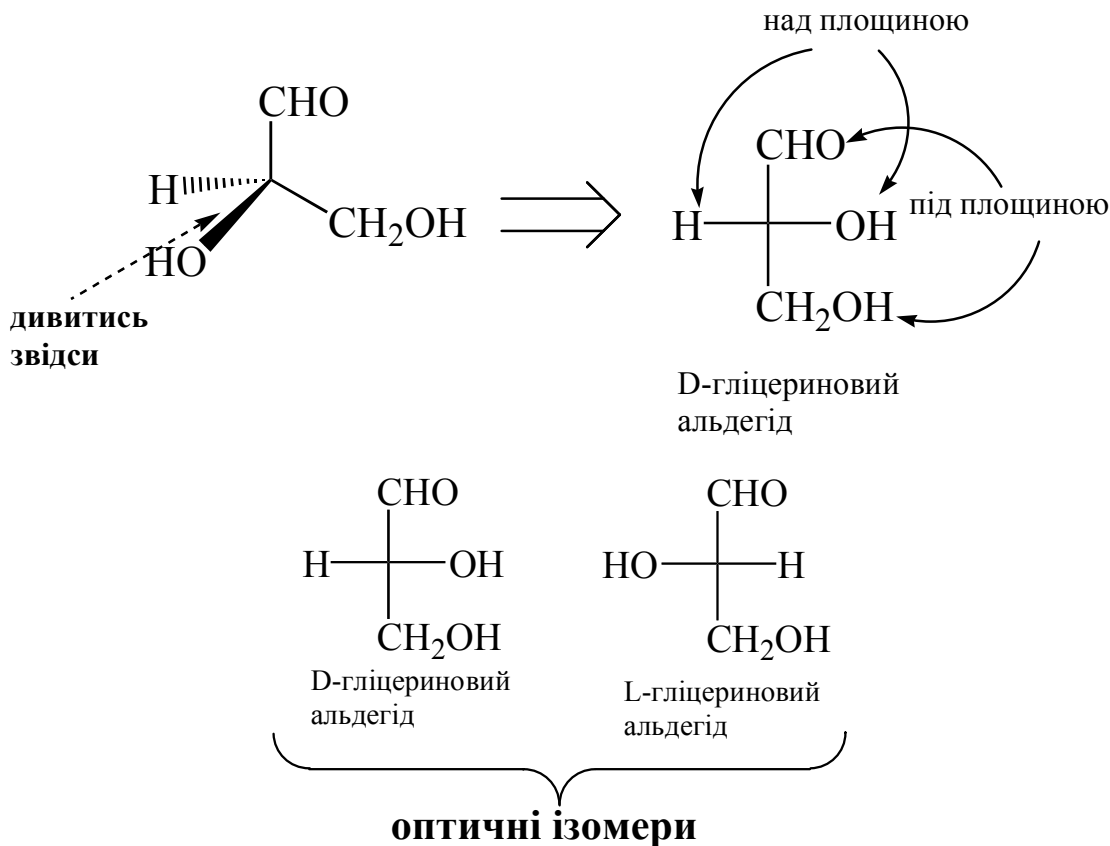


Для зображення оптичних ізомерів існує й інший спосіб. Уявімо молекулу під кутом, показаним стрілкою:

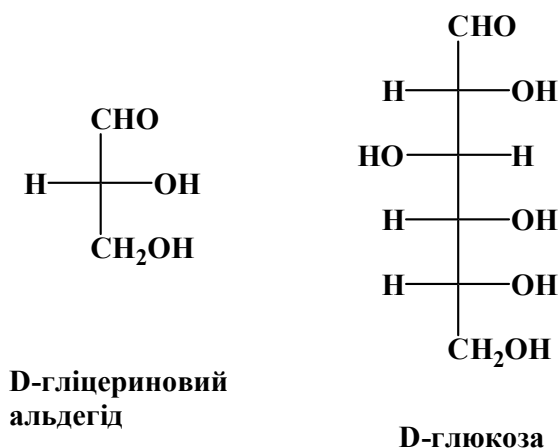


Взагалі, якщо бачимо сполуку в такій проекції, то слід розуміти, що замісники, розташовані горизонтально (в нашому випадку C і D) розташовані над площиною паперу, а замісники, розташовані вертикально (в нашому випадку A і B) – за площиною.

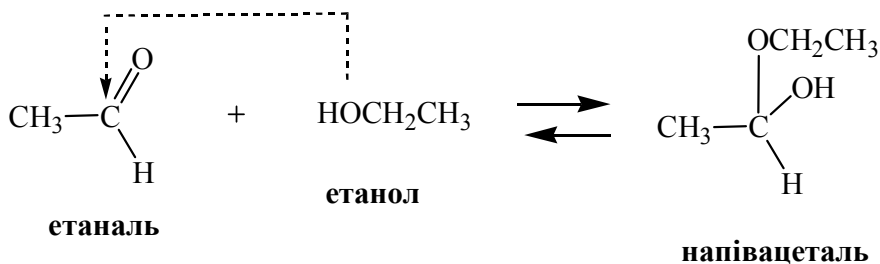
Еталонною речовиною для оптичної ізомерії є гліцериновий альдегід. Ця речовина належить до альдегідоспиртів, тобто молекула містить альдегідну й спиртові групи й, звісно, асиметричний атом Карбону.



Про належність моносахариду до D- чи L-ряду роблять висновки по розташуванню в просторі атомних груп біля останнього асиметричного атома Карбону (він є передостаннім в ланцюзі): якщо конфігурація співпадає з конфігурацією D-гліцеринового альдегіду, то моносахарид належить до D-ряду.

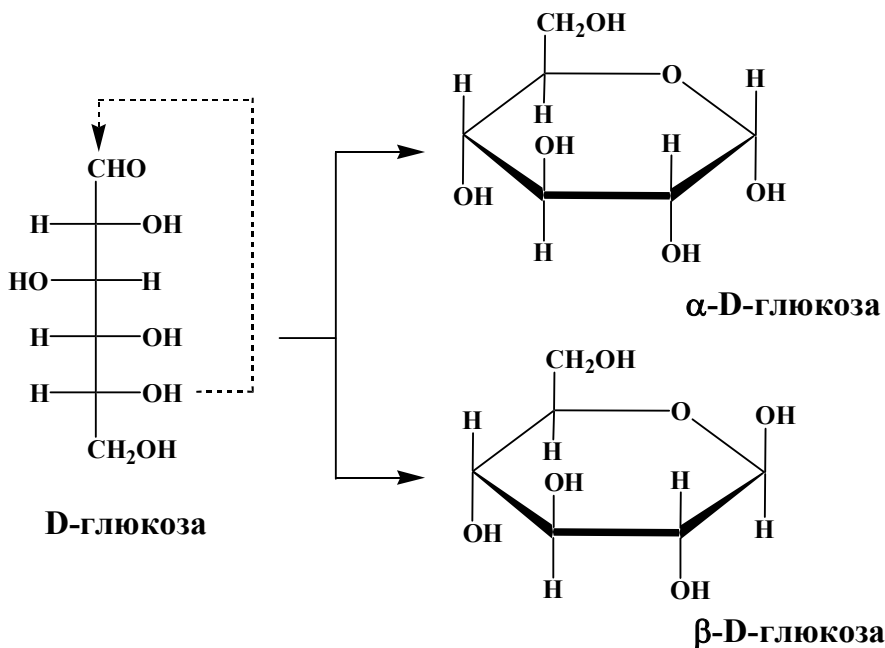


Як же одержати ланцюгову форму моносахариду? Розглянемо на прикладі глюкози. Справа в тому, що спирти здатні вступати з альдегідами в реакцію приєднання з утворенням напівацеталів:



Ця реакція є зворотною, рівноважною. В наведеному прикладі реакція зміщена в бік вихідних сполук.

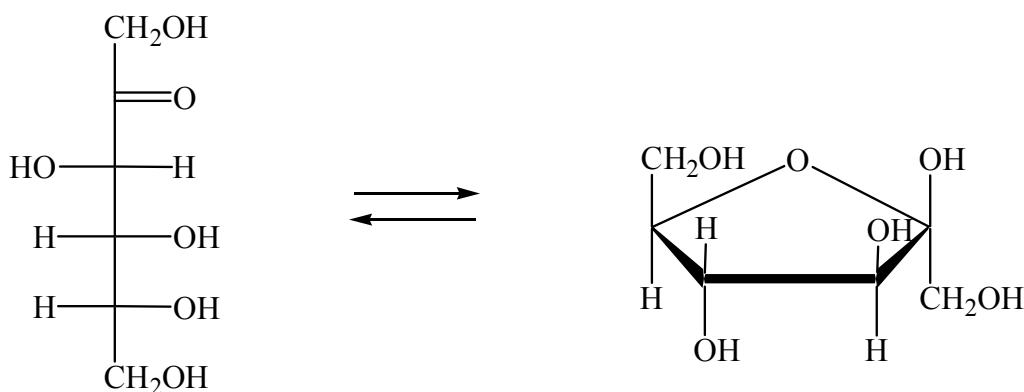
Ланцюгова форма глюкози (містить також альдегідну і п'ять спиртових груп) здатна утворювати внутрішній напівацеталь за участю взаємодії однієї з гідроксильних груп (біля п'ятого або четвертого атомів Карбону) та альдегідної групи:



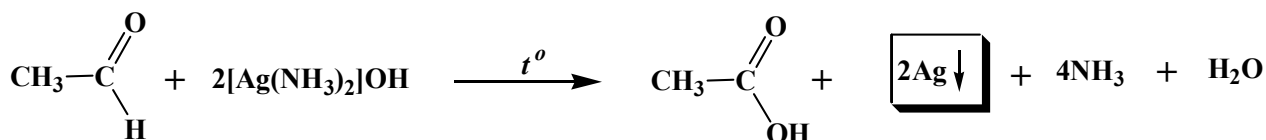
Рівновага в цьому випадку зміщена в бік продуктів, тобто напівацеталь є досить стабільним. Як бачимо, можливі два варіанти утворення напівацеталю. В утворенні напівацеталю глюкози бере участь гідроксильна група саме біля п'ятого атома Карбону, тому що це забезпечує утворення шестичленного циклу – найбільш стабільного з усіх циклів. Обидві форми глюкози (α -D- й β -D-глюкоза) зустрічаються в природі, як у вільному вигляді, так й у складі полісахаридів.

Слід зазначити, що здатність до утворення циклічних форм є особливістю, характерною для вуглеводів. Як приклад можна навести D-фруктозу – сполуку, яку використовують в харчовій промисловості як замісник цукру. D-

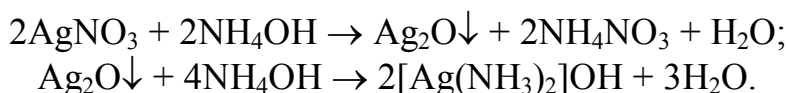
фруктоза – моносахарид, що містить кето-групу й п'ять спиртових груп (не містить альдегідної групи).



Як відрізнити глюкозу від фруктози? Приблизно так, як альдегід від кетону – використовуючи здатність альдегідної групи відновлювати деякі речовини, зокрема, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ й $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

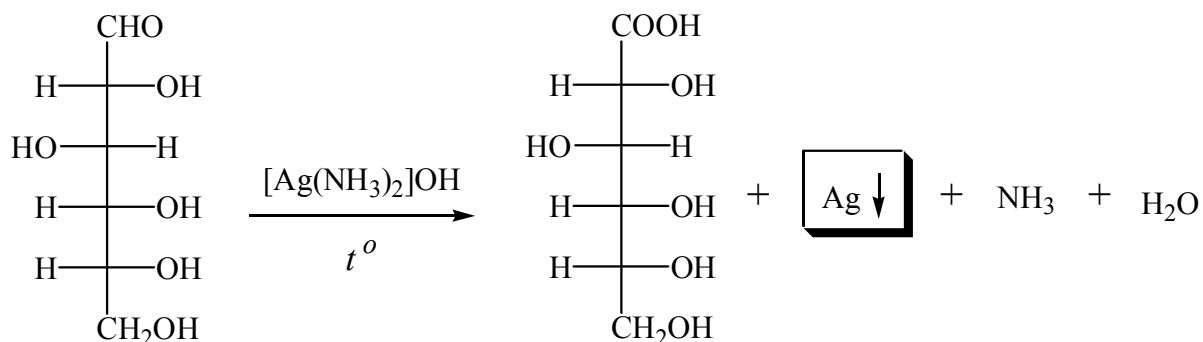


Для проведення реакції використовують аміачний комплекс срібла, який отримують додаванням розчину аміаку до розчину солі срібла:



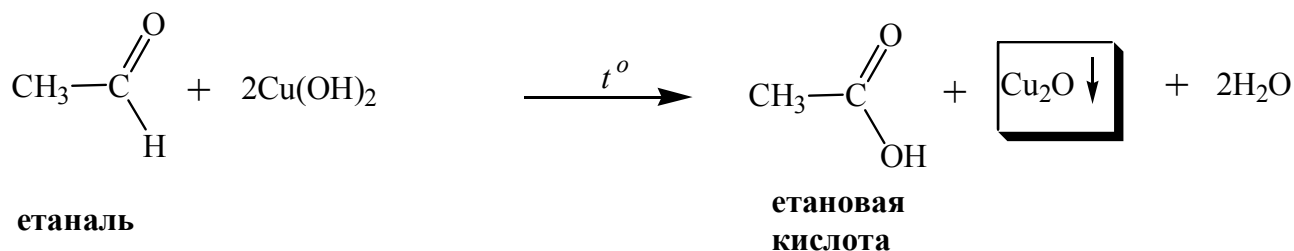
Осад Аргентум(I) оксиду, який утворюється, спочатку розчиняється у надлишку розчину аміаку. Додавання такого розчину до розчину, що містить альдегід, з наступним обережним нагріванням суміші спричиняє утворення дзеркального шару на стінці пробірки.

Для D-глюкози реакція з Аргентум(I) оксидом записується так:

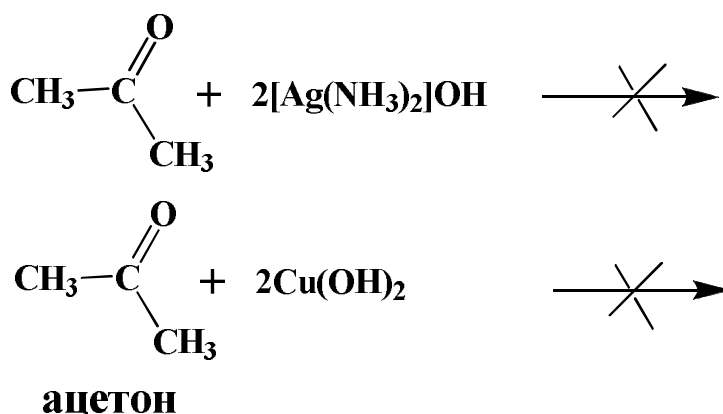


D-глюкоза

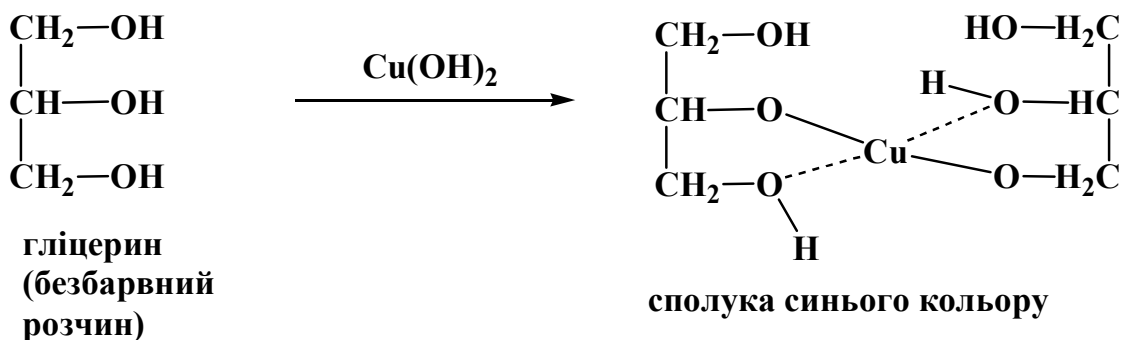
Для проведення реакції до розчину, що містить альдегід, додають свіже-осаджений Купрум(II) гідроксид синього кольору, обережно трохи нагрівають розчин. За наявності альдегіду спостерігається червоне забарвлення за рахунок виділення осаду Купрум(I) оксиду.



Відзначимо, що в обох випадках використовують здатність альдегіду досить легко окиснюватися до карбонової кислоти. Кетони не мають такої здатності – для їх окиснення необхідно створити більш жорсткі умови. Фруктоза не окиснюється $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ й $\text{Cu}(\text{OH})_2$, тому що належить до кетоспиртів.



Якщо ми проводимо реакцію вуглеводів з Купрум(II) гідроксидом, необхідно враховувати що молекула вуглеводу є багатоатомним спиртом. Відомо, що багатоатомні спирти з Купрум(II) гідроксидом утворюють комплексні сполуки:



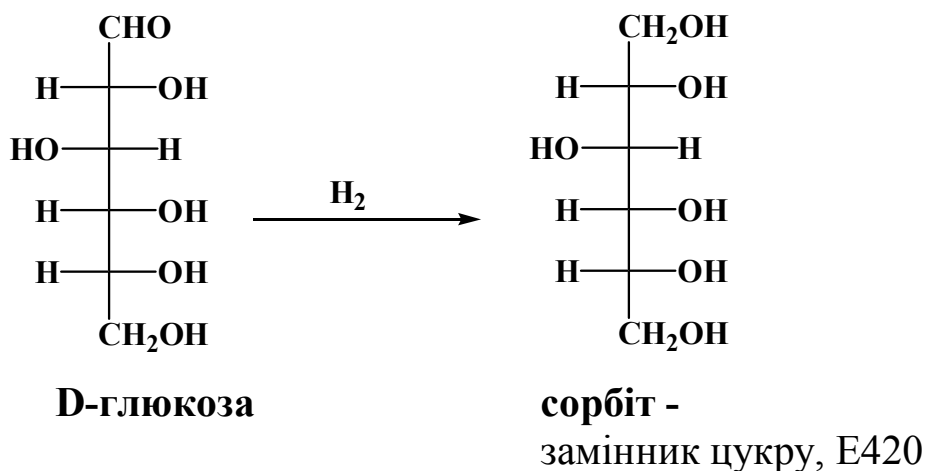
При написанні подібних структур, необхідно враховувати наступне:

- один йон Cu^{2+} координує дві молекули багатоатомного спирту;
- йон міді має заряд $2+$, але здатність координувати – до чотирьох.

Для D-глюкози реакція з Купрум(II) гідроксидом записується так:

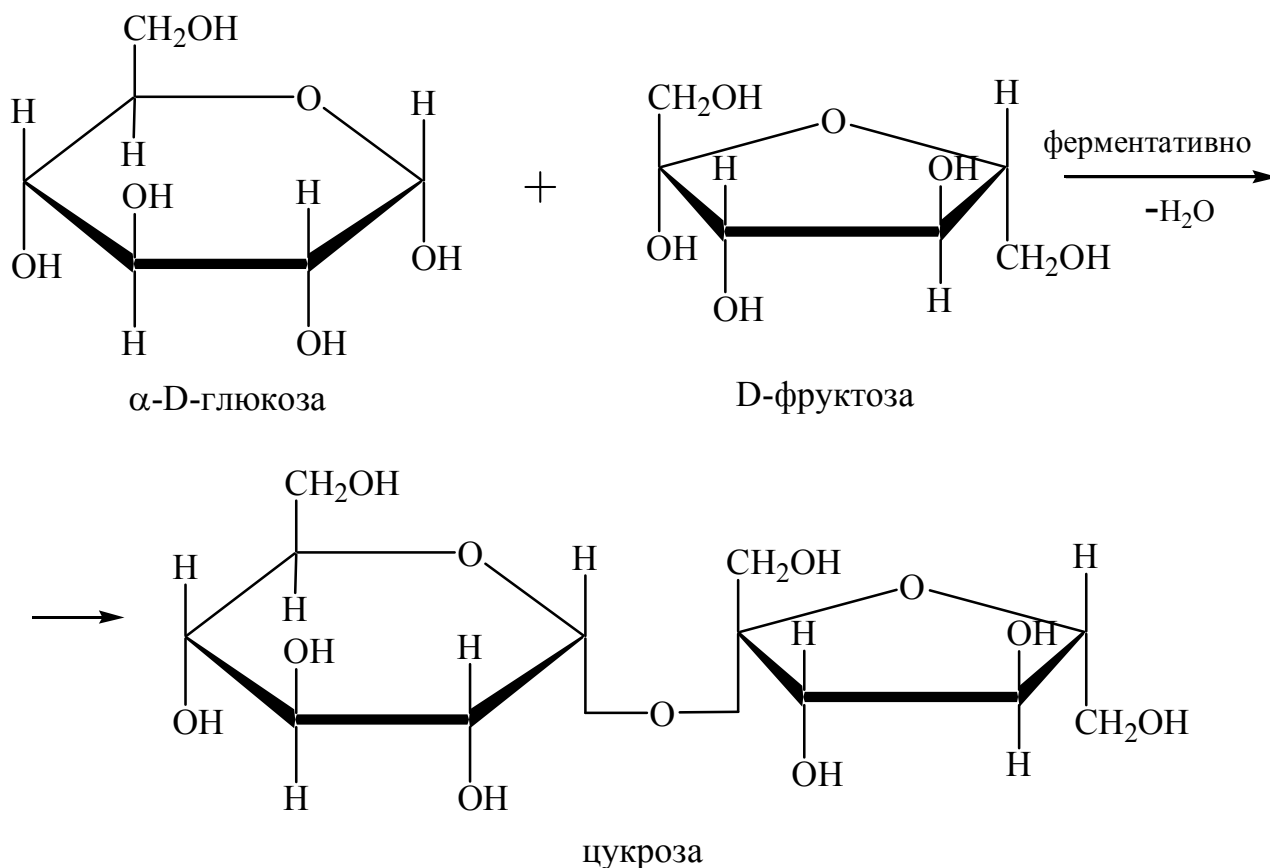


Карбонільна група вуглеводів здатна до відновлення. Сорбіт або сорбітол – продукт, що утворюється в результаті відновлення альдегідної групи D-глюкози до спиртової групи. Цю речовину використовують як замінник цукру.



Важливою особливістю циклічних форм моносахаридів є здатність утворювати між собою ланцюги з двох (дисариди), трьох (трисахариди), або більше (полісахариди) моносахаридних залишків. Цей процес зазвичай відбувається в природному середовищі під дією ферментів.

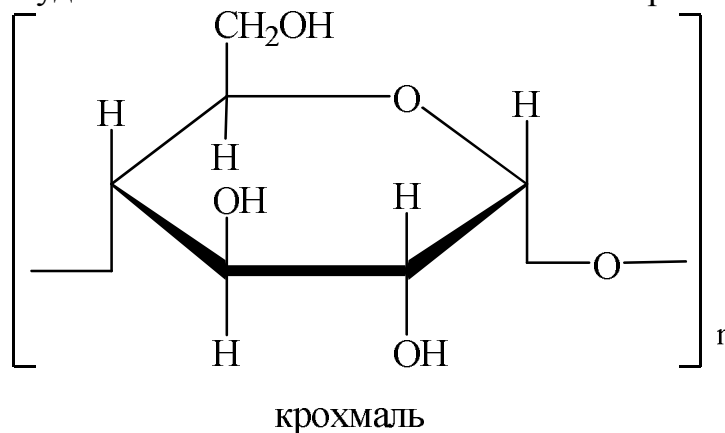
Так, цукроза є дисахаридом, молекула якого побудована з циклічних форм α -D-глюкози і D-фруктози:



Оскільки у цукрози немає вільної альдегідної групи, вона не є відновлювальним спиртом.

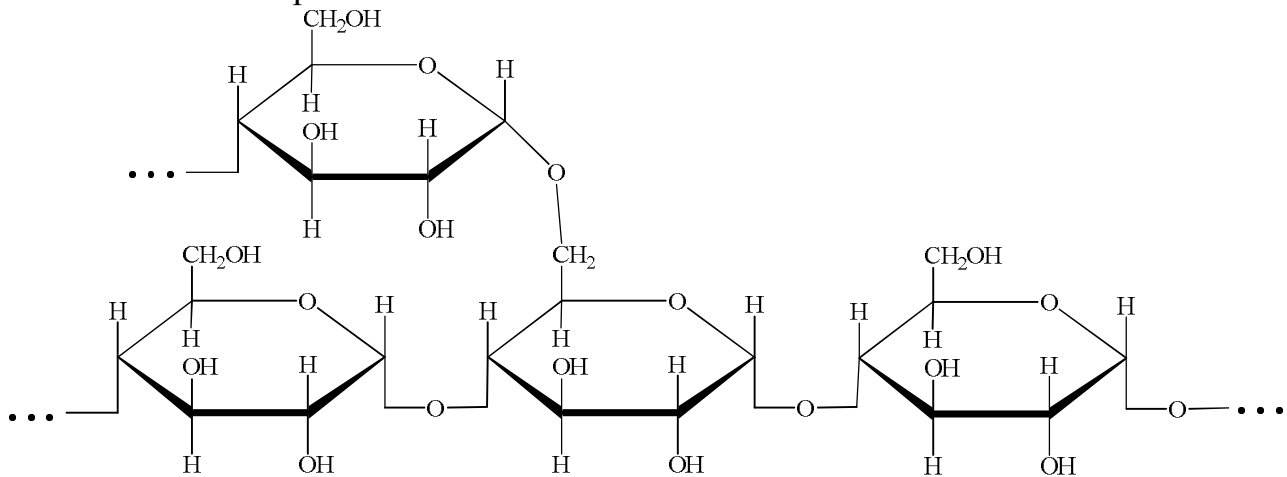
У організмі тварин у процесі травлення цукроза гідролізується з утворенням глюкози і фруктози під дією ферментів; у лабораторії цей процес відбувається під дією сильних мінеральних кислот.

Полімер, побудований із залишків α -D-глюкози – крохмаль.



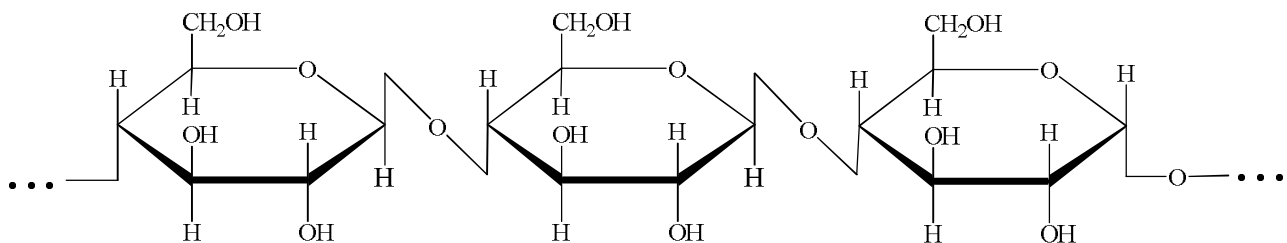
Макромолекула крохмалю має форму спіралі, в якій присутнє розгалуження. У порожнині спіралі здатні вміщуватися деякі невеликі молекули, зокрема, I_2 та H_2O . Сполука крохмалю з йодом має синій колір, а відповідна реакція є якісною реакцією. З молекулами води крохмаль утворює гель.

В м'язах тварин і людей синтезується полісахарид глікоген, який є також побудованим з фрагментів α -D-глюкози. Глікоген іноді називають тваринним крохмалем, але молекули глікогену мають більш розгалужену структуру. Глікоген не дає синього забарвлення при додаванні йоду. Він виконує функцію енергетичного резерву: здатний накопичувати глюкозу під час травлення та легко звільнити її за потреби.



глікоген

Полісахарид целюлоза – один з найпоширеніших у природі полісахаридів, складає основу рослинної їжі. Молекула целюлози побудована із залишків β -D-глюкози. На відміну від крохмалю молекули не розгалужені, мають лінійну форму.

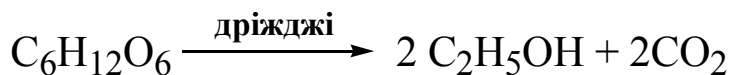


целюлоза

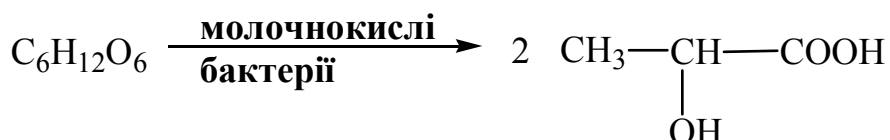
Целюлоза є більш стійкою до гідролізу, ніж крохмаль. Тварини, окрім деяких, і люди не здатні засвоювати целюлозу, тому в їжі вона функціонує головним чином як інертний наповнювач.



Вуглеводи під дією дріжджів піддаються розпаду з утворенням етанолу і CO_2 – це процес спиртового бродіння, є важливим процесом у виробництві алкогольних напоїв:



Інший вид бродіння вуглеводів – молочнокисле – може відбуватися під дією молочнокислих бактерій; кінцевим продуктом такого бродіння є молочна кислота:



Цей процес може перебігати у м'язах тварин з метою вивільнення енергії вуглеводів, а також має технічне значення у виробництві кисломолочних продуктів, виготовлені квасу, квашенні капусти.

Тема 13 Білки

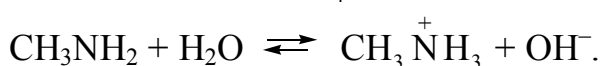
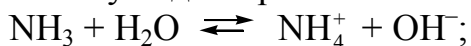
Перед тим, як розглянути цей важливий клас сполук, які є однією з основних складових харчових продуктів, нам необхідно розглянути ще одну функціональну групу, а саме аміногрупу NH_2 , і її властивості.

Спочатку розглянемо клас сполук, молекули яких містять аміногрупу, аміни:

CH_3NH_2 – метиламін;

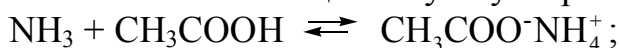
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ – етиламін.

Ці сполуки подібно до аміаку (NH_3) проявляють властивості слабких основ, тобто у водних розчинах вони існують у частково протонованій формі:

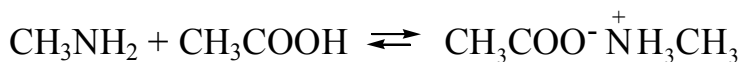


Аміни в розчинах є основами, дещо сильнішими за аміак.

З кислотами ці сполуки утворюють солі:

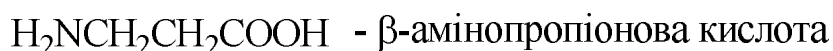
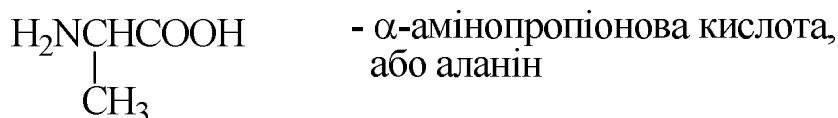
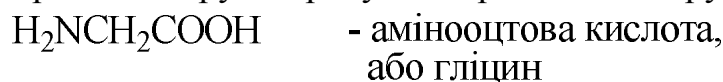


амоній ацетат



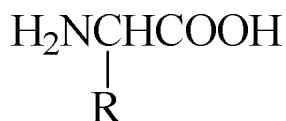
метиламоній ацетат

Наступний клас речовин, що містять аміногрупу – амінокислоти, сполуки в молекулах яких окрім аміногрупи присутня карбоксильна група, наприклад:

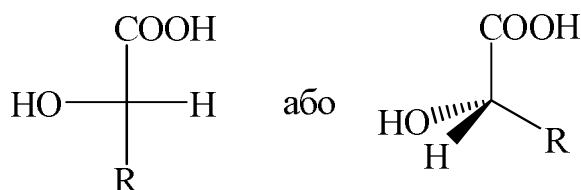


Слід одразу звернути увагу на два моменти:

1) ми будемо розглядати лише α -амінокислоти, тому що залишки лише цих амінокислот входять до складу білків, інакше кажучи нас будуть цікавити сполуки загальної формули



2) всі природні амінокислоти (за винятком гліцину) є L-амінокислотами, тобто мають наступну конфігурацію:



Щодо гліцину, ця сполука може проявляти властивості як кислоти, так й основи. У водних розчинах вона існує у вигляді так званої мезоіонної (цвітеріонної) форми:



Природні амінокислоти мають різні властивості, залежно від замісника R в молекулі, що може містити функціональні групи, різні за своїми властивостями.

Основні природні амінокислоти наведено в таблиці 13.1

Таблиця 13.1 – приклади природних амінокислот

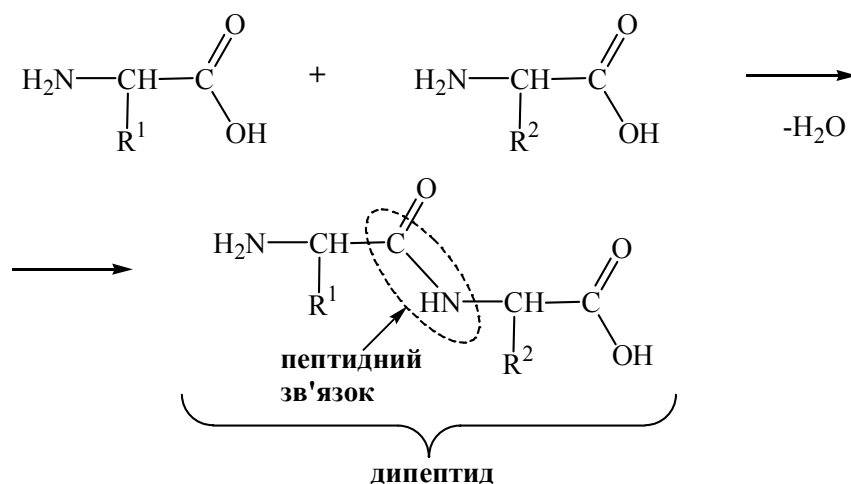
Формула	Назва
1	2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	гліцин
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	аланін
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	цистеїн

Продовження таблиці 13.1

1	2
	фенілаланін
	гістидин
	аспарагінова кислота

Як бачимо, амінокислоти можуть містити полярні або неполярні функціональні групи, різні за своїм розміром і кислотністю. Це забезпечує різноманітність просторової структури білків, які вони утворюють, їх багатфункціональність.

Дві молекули амінокислот в результаті процесу конденсації можуть утворювати пептидний зв'язок:



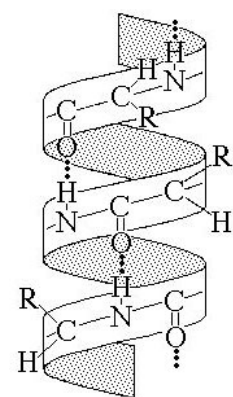
Реакція конденсації не є селективною і ми отримаємо суміш продуктів. Наприклад, якщо провести реакцію конденсації суміші з двох амінокислот ми отримаємо дипептиди, трипептиди, поліпептиди.

Важливим для нас є те, що природні білки є поліпептидами, тобто їх молекули побудовані з великої кількості залишків амінокислот, поєднаних пептидним зв'язком. Амінокислотна послідовність для кожного білка є, як правило, чітко визначеною і характеризує первинну структуру білка.

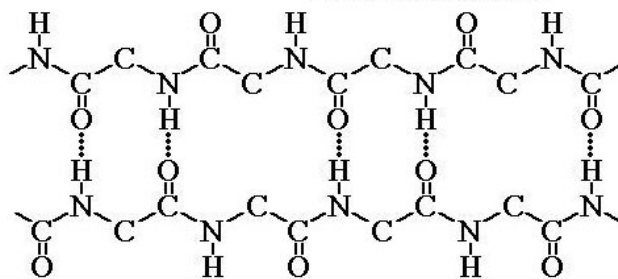
Білки – це речовини з багаторівневою організацією молекулярної будови. Інакше кажучи, їх молекули характеризуються первинною, вторинною, третинною і четвертинною структурою.

Первинна структура, як зазначалося вище, характеризується послідовністю амінокислот у поліпептиді.

Для розгляду питання вторинної структури, необхідно пригадати, як утворюється водневий зв'язок. В макромолекулах білків водневий зв'язок може утворюватися між функціональними групами C=O та N–H різних пептидних зв'язків: C=O . . . H–N. Саме цей зв'язок зумовлює утворення вторинної структури білкової молекули. Вторинна структура може бути двох основних типів – α -спіраль та β -лист:

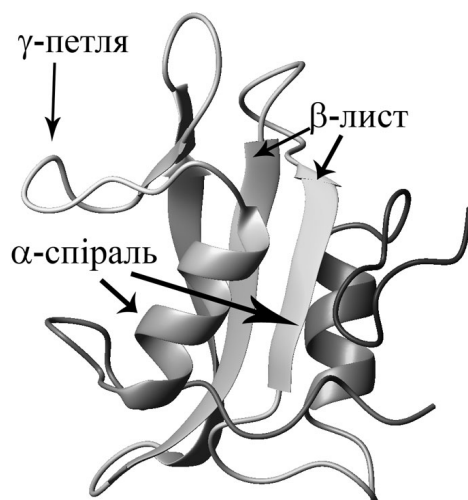


α -спіраль



β -лист

Макромолекула білку може містити фрагменти, що характеризуються різним типом вторинної структури, як показано на рисунку нижче. Зверніть увагу, що α -спіралі й β -листи є рухливими і, як правило, у макромолекулі мають неправильну форму. Така тривимірна будова молекули білку зі скрученими фрагментами вторинних структур є третинною структурою.



Нарешті, дві або більше молекул білків здатні утворювати асоціати, у цьому випадку ми отримаємо четвертинну структуру:



Залежно від будови конкретний протеїн може виконувати в організмі ту чи іншу функції – функції білків різноманітні.

Так, деякі з них виконують структурну функцію, тобто є складовими біологічних тканин. Наприклад, колаген – білок, що складає близько 25% загальної білкової маси організму тварин і людей, є основою з'єднувальних тканин.

Деякі білки є ферментами, вони каталізують перебіг життєво необхідних процесів в організмі. Наприклад, ферменти групи алкогольдегідрогенази сприяють перетворенню спиртів в альдегіди або кетони, в тому числі є відповідальними за перетворення етанолу в етаналь в організмі людини.

Білки-гормони виконують регуляторну функцію, наприклад, інсулін контролює рівень глюкози в крові.

Білок міозин є складовою м'язової тканини та виконує рухову функцію. М'язова тканина може також виконувати енергетичну функцію, але лише в крайньому випадку, під час тривалого голодування.

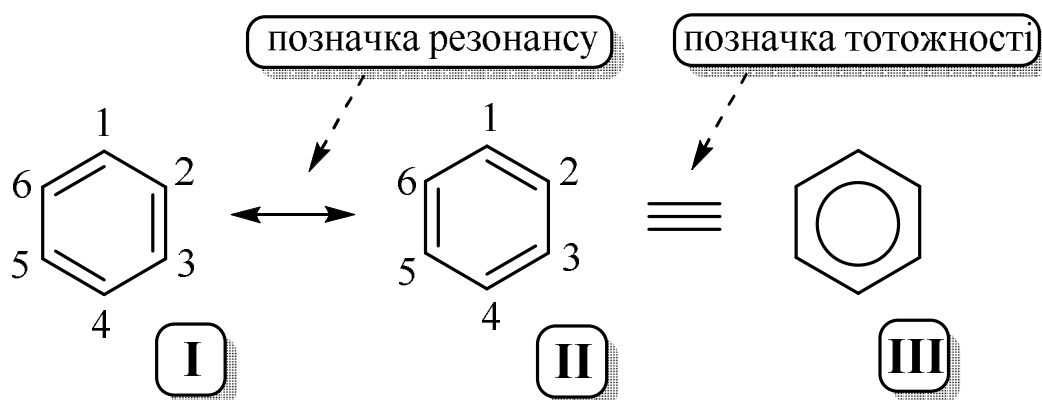
Тема 14 Ароматичні сполуки

У 1825 році виділили (*Фарадей*) рідку безбарвну легкокиплячу сполуку з нафтопереробних відходів та визначили її склад, який виявився C_6H_6 , тобто, сполуку слід віднести до ненасичених гідрогенкарбонів. Однак швидко виявилося, що хімічні властивості цієї сполуки сильно відрізняються від таких для типових ненасичених гідрогенкарбонів етиленового і ацетиленового ряду. Так, отримана сполука не знебарвлює бромну воду і розчин калій перманганату (як це роблять етилен і ацетилен) та є аномально стійкою до окиснення під дією кисню повітря або інших традиційних окисників, що вказує на певні особливості її хімічної будови.

Сполуку назвали бензолом (нім. *Benzol*) або бенzenом (англ. *benzene*). Дискусія відносно будови молекули цієї структури продовжувалась досить тривалий період, і, можна вважати, ще не закінчена. Встановленню будови бензену передувало виділення значної кількості сполук, які мали аналогічні хімічні вла-

стивості, багато з яких, як виявилось, мали приємний запах, завдяки чому цей ряд сполук називали ароматичними. Пізніше з'ясувалося, що далеко не всі речовини з подібною хімічною поведінкою мають приємний аромат, але термін «ароматичні сполуки» вже міцно увійшов у наукову термінологію і зараз використовується більше як характеристика хімічних властивостей.

Сучасний погляд на будову молекули бензену передбачає так звану концепцію **резонансу**, тобто, **будову молекули уявляють як суперпозицію кількох граничних (резонансних) структур**, наприклад:



Ця схема означає, що:

1) молекула бензену є дещо середнє між двома структурами (I та II);
 2) оскільки структури I і II є **топологічно еквівалентними**, вони мають однакову енергію і дають рівний внесок у будову молекули.

3) Звернемо увагу на те, що у першій (I) структурі зв'язок між атомами 1 і 2 має порядок 1 (тобто, це є одинарний зв'язок), у другій (II) – 2 (подвійний зв'язок). За умов рівного внеску обох структур це означає, що у реальній молекулі зв'язок між цими атомами має порядок 1,5 (середня величина між 1 і 2)

4) очевидно, що всі інші зв'язки в циклі мають такий самий порядок, тобто, фактично, є рівноцінними.

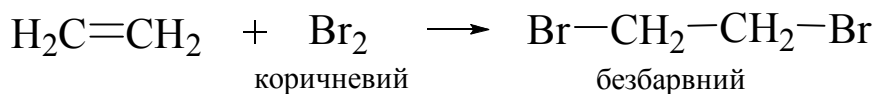
Структура III демонструє циклічний рівномірний розподіл електронної густини між шістьма Карбонами; вона **не є резонансною структурою**, тому між нею і іншими структурами ставиться позначка тотожності (а не резонансу).

Нецілий порядок зв'язку 1,5 (проміжний між подвійним зв'язком і одинарним) має означати, що сполука є більш інертною, ніж етиленові гідрогенкарбони, що в цілому пояснює виявлені раніше властивості бензену.

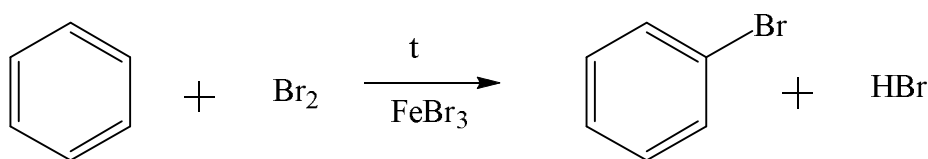
Структурний фрагмент бензену – ароматичне ядро – є досить поширеним серед природних сполук, зокрема, входить до складу лігніну – основного компоненту деревини. Нашою метою є познайомитись з різноманіттям ароматичних сполук і виявити, як їх хімічна будова визначає їх хімічні та інші властивості.

Хімічні властивості ароматичних сполук слід розглядати у порівнянні з властивостями сполук етиленового ряду.

Так, зокрема, відомою є здатність етилену до реакцій приєднання, яка виражається, наприклад, у знебарвленні бромної води – реакції, яка є якісною на ненасичені гідрогенкарбони:



Щодо бензену, відомо, що він здатний добре розчиняти бром, але не знебарвлює його, утворюючи лише забарвлений розчин. Бензен все ж здатний реагувати з бромом, але у більш жорстких умовах – при нагріванні у присутності сполук, подібних до FeBr_3 . Продукт такої взаємодії – бромобензен – є продуктом заміщення, а не приєднання:

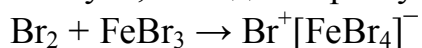


З цієї властивості бензену ми маємо зробити наступні висновки:

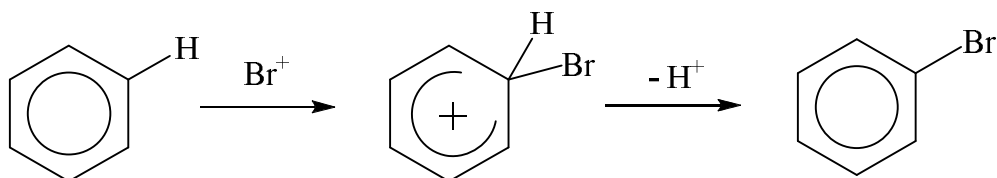
1) ароматичні сполуки є більш інертними (порівняно зі сполуками етиленового ряду);

2) циклічна π -система ароматичних сполук є більш стійкою; в ході хімічних перетворень ароматична сполука має тенденцію зберігати **ароматичність** (уданому випадку поняття «ароматичність» означає циклічну систему з трьома кон'югованими подвійними зв'язками). Для таких сполук більш характерними є реакції заміщення, а не приєднання.

Яку роль виконує каталізатор FeBr_3 ? У безводному стані – це дуже реакційна сполука, яка здатна реагувати з Br_2 з утворенням іонної пари:



Br^+ – це та частинка, яка формально є відповідальною за процес заміщення; вона реагує з π -надлишковою молекулою бензену, заміщуючи Гідроген на Бром, за схемою:

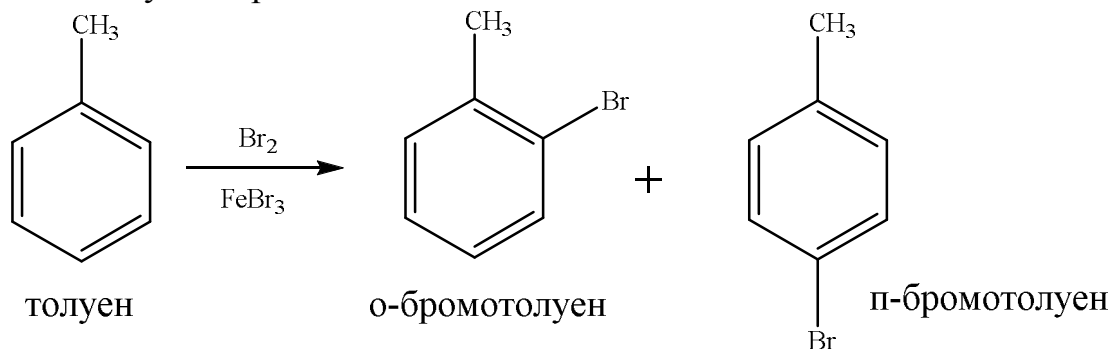


Звернемо увагу на те, що першою стадією процесу є стадія приєднання (подібно до приєднання Br_2 до етилену), продукт приєднання містить один чотирикоординований атом Карбону (Карбон у sp^3 -гібридному стані), а π -електронна густина делокалізована лише між п'яти іншими атомами Карбону (у sp^2 -гібридному стані) – коло у центрі кільця, яке показує делокалізацію елек-

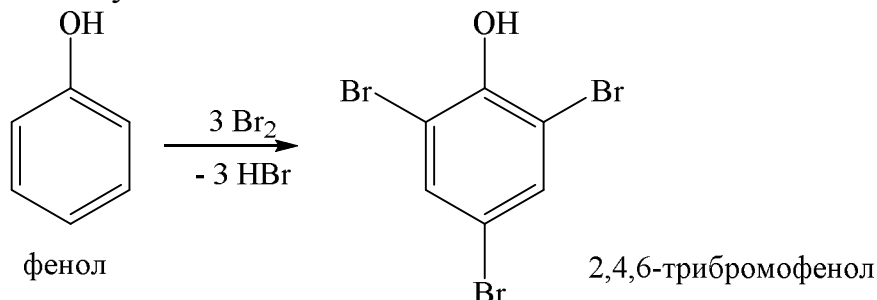
тронної густини, є незамкнутим. Друга стадія власне показує, як система повертає собі ароматичність.

Висновок про більшу схильність бензену до реакції заміщення, а не приєднання при взаємодії з **електрофільними¹ реагентами** (на зразок Br_2 або $\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$), тобто схильність до **електрофільного заміщення**, а не електрофільного приєднання (як у алкенів) у цілому є справедливим і для інших ароматичних сполук, хоча реакційність цих сполук може сильно відрізнятись.

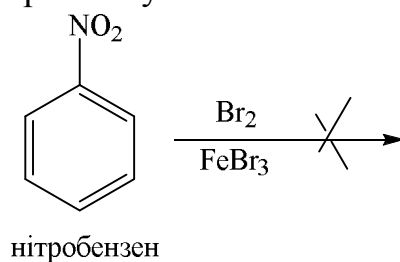
Так, наприклад, толуен (толуол, метилбензен) – за реакційністю є подібним до бензену або трохи вищим:



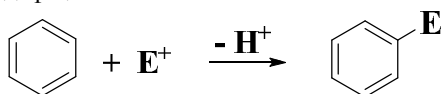
Фенол (гідроксибензен) є надзвичайно реакційним; його реакція з бромом не потребує каталізу:



З іншого боку, нітробензен – досить інертна сполука; його реакція з бромом не перебігає навіть у жорстких умовах:



¹ Електрофіл у перекладі з грецької означає «люблячий електрони» - очевидно, така частинка зазвичай має бути **позитивно зарядженою** (у загальному вигляді її позначають E^+ , приклад – Br^+) або принаймні електронодефіцитною.



Назва реакції	E^+	Реагент
Бромовання	Br^+	$\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$
Хлорування	Cl^+	$\text{Cl}_2 / \text{FeCl}_3$
Нітрування	NO_2^+	$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$
Алкилювання	CH_3^+	$\text{CH}_3\text{I} / \text{AlCl}_3$

Така хімічна інертність нітробензену, хоча й обмежує його синтетичне використання як реагента, але дозволяє використовувати його у якості інертного розчинника для реакцій електрофільного заміщення за участю інших ароматичних сполук.

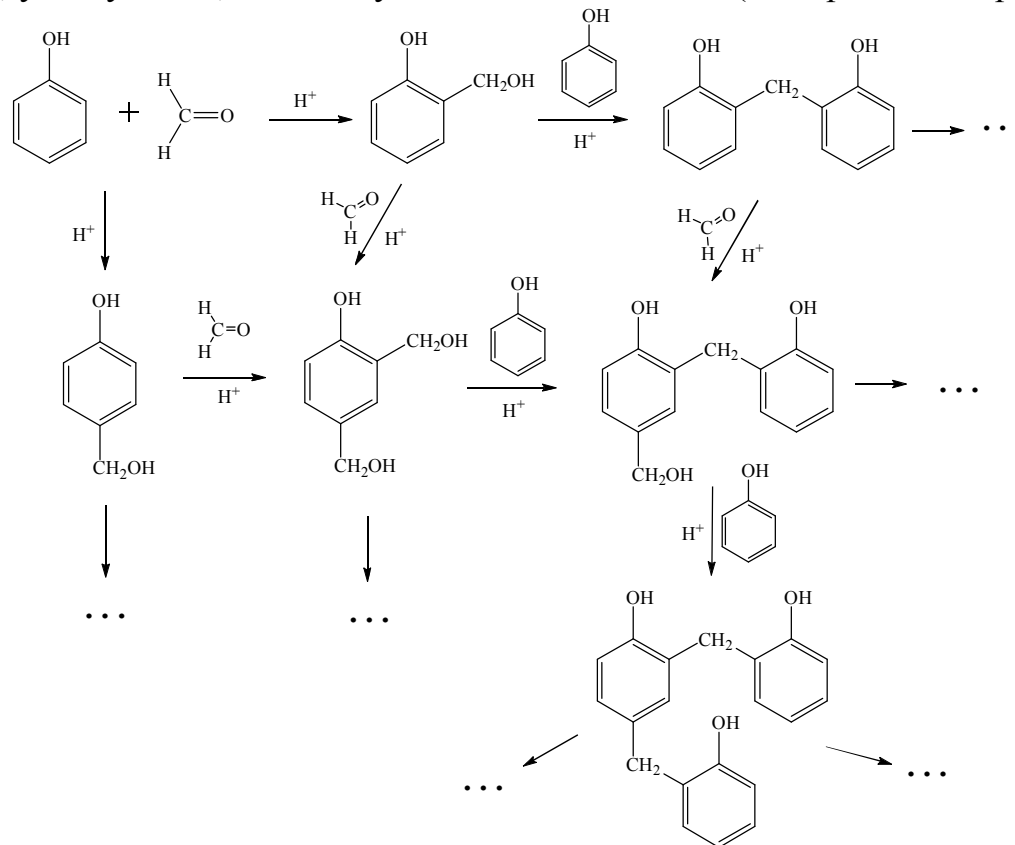
Слід звернути увагу на те, що замісники, що підвищують реакційність ароматичного ядра (такі, як CH_3 , OH , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ та ін.), зазвичай направляють атаку електрофілом у 2-гу та 4-ту позиції ароматичного ядра, що призводить до утворення *о*(орто)- та *п*(пара)-заміщених продуктів, а не *м*(мета)-заміщених. Це пов'язане, з одного боку, з розподілом електронної густини у вихідній молекулі ароматичної сполуки, з іншого – особливостями будови перехідного стану процесу.

Для фахівців у галузі деревини слід звернути більш детальну увагу на властивості фенолу або фенолів (сполук з ароматичним ядром і гідроксигрупами), зокрема, реакцію утворення фенолоформальдегідних смол – полімерних сполук, які широко використовуються у виготовленні пластичних мас. Реакція фенолу з формальдегідом мепребігає постадійно одразу в кількох напрямках.

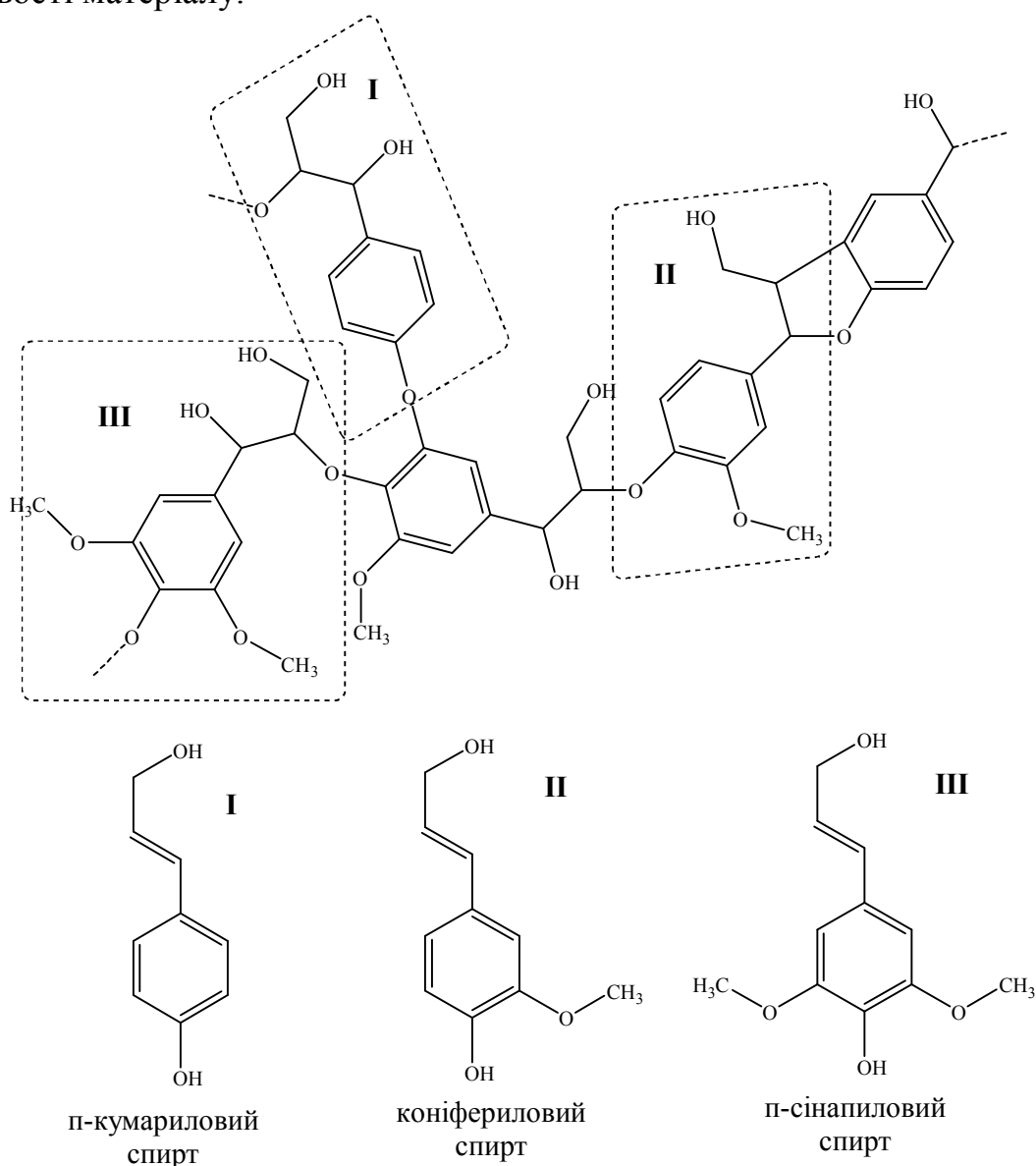
Зі схеми утворення фенолоформальдегідної смоли видно, що:

- 1) реакція перебігає як електрофільне заміщення в *о*- і *п*-позиції;
- 2) електрофільний реагент HCHO – досить слабкий, тому, на відміну від Br_2 , реакція потребує каталізу (H^+).

В реакції утворюється полімер розгалуженої будови, що впливає на механічні властивості кінцевого матеріалу і дозволяє його використання у різних галузях, у тому числі, для найсучасніших технологій (див. *фотолітографія*).



Природним аналогом фенолформальдегідної смоли є **лігнін** – складова деревини. Структурно цей матеріал так само є розгалуженим фенольним полімером, функціонально – це саме та речовина, яка забезпечує твердість деревини. Якщо уважно розглянути макромолекулу лігніну, можна побачити фенольні фрагменти (ароматичні ядра з гідрокси- та метоксигрупами), поєднані з аліфатичними фрагментами (здебільшого довжиною у три Карбони) у тривимірну структуру. Тобто, у якості мономерів формально можна уявити фенілпропаноїдні складові: п-кумариловий спирт, коніферилловий спирт, сінапиловий спирт та інші – їх кількісний склад (фактично, співвідношення гідрокси- і метоксигруп) є дуже варіабельним і відрізняється залежно від типу деревини та впливає на властивості матеріалу.



СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – Изд. 30-е исправленное. – М. : Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.
2. Черних В. П. Органічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Черних, Б. С. Зіменковський, І. С. Гриценко. – Харків : Вид-во НФаУ, 2008. – 752 с.
3. Багоцкий В. С. Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. – М. : Энергоиздат, 1981. – 360 с.
4. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія. Ч. 2. Хімічні джерела струму: підручник / Б. І. Байрачний. – Харків : НТУ«ХП», 2003. – 174 с.
5. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок. – Харків, 2005. – 240 с.

Навчальне видання

ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня
«бакалавр» за спеціальностями 206 – Садово-паркове господарство,
205 – Лісове господарство, 192 – Будівництво та цивільна інженерія
(освітня програма «Гідротехніка (водні ресурси)»),
183 – Технології захисту навколишнього середовища)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2017, поз. 94 Л

Підп. до друку 31.05.2017. Формат 60 × 84/16
Друк на ризографі Ум. друк. арк.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.